ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 MAI 1912.

PRÉSIDENCE DE M. LIPPMANN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. G. LIPPMANN, en remettant au Prince Roland Bonaparte la Médaille Arago qui lui est offerte par l'Académie, s'est exprimé ainsi :

« Monseigneur et très honoré Confrère,

» L'Académie veut aujourd'hui vous offrir une marque de sa gratitude pour les nombreux et éminents services que vous n'avez jamais cessé de

rendre à la recherche scientifique.

De tout temps, vous avez passionnément aimé la Science et principalement l'histoire naturelle. Comme voyageur et naturaliste, vous avez de bonne heure apporté votre contribution à la connaissance de notre globe et de ses habitants, vous vous êtes adonné spécialement à l'étude des régions des glaciers, à la Géographie, à l'Ethnographie. Et en outre, et cette pensée ne vous a jamais quitté, vous avez eu le souci de faciliter, de préparer le travail de l'avenir en réunissant les matériaux scientifiques utiles à d'autres chercheurs. C'est ainsi que de tous vos voyages vous avez rapporté nombre de collections de Géologie, de Botanique et d'Ethnographie: on se souvient de cette précieuse collection de 7000 clichés que vous avez pris aux Indes et dans le Nouveau-Monde pour fixer les types de races humaines peu connues ou appelées à disparaître. Plusieurs laboratoires, les stations maritimes de Banyuls, de Roscoff, la station physiologique du Parc-au-Prince, et d'autres que j'oublie, ont reçu de vous une partie de leur équipement.

» Votre constante et généreuse prévoyance s'étend aux sciences que personnellement vous n'avez pas cultivées : vous avez contribué à l'érection de deux observatoires, et la Géodésie vous doit un signalé service. Reprenant sa glorieuse tradition du xvme siècle, la France avait envoyé à Quito une expédition chargée de mesurer un arc du méridien : opération particulièrement importante pour la Géodésie, précisément parce qu'elle avait lieu à l'équateur. Au bout de quatre ans d'efforts, cette belle œuvre, qui fait honneur à la France, allait, dois-je le rappeler, rester interrompue, faute d'un crédit suffisant; votre intervention a permis de terminer l'œuvre entreprise, en venant à l'aide des pouvoirs publics.

» Il y a quelques années, il y avait une lacune dans nos institutions; nul moyen régulier n'était prévu pour encourager et pour subventionner des recherches encore à l'état de projet. Vous avez voulu combler cette lacune en créant le fonds Bonaparte, et vous avez tenu à associer l'Académie à cette œuvre en la chargeant de choisir les travaux de toute catégorie appelés à en bénéficier. Cette création a produit dès la première année les meilleurs résultats, et il n'est pas douteux que son utilité n'aille en crois-

sant en raison même du développement de la Science.

» Votre action bienfaisante s'est donc étendue à toutes les disciplines, votre dévouement à la Science s'est manifesté efficacement et sous toutes les formes. L'Académie vous en est reconnaissante, Monseigneur et très honoré Confrère.

» Je suis heureux de vous offrir en son nom cette Médaille, qui a été frappée à l'effigie d'Arago, en mémoire d'un homme qui a su faire progresser à la fois la Physique et l'Astronomie, et dont le souvenir honore l'Académie des Sciences. »

M. le Prince Roland Bonaparte remercie l'Académie dans les termes suivants :

« Monsieur le Président,

- » J'ai été très sensible à toutes les aimables paroles que vous avez bien voulu m'adresser.
- » L'Académie, en m'attribuant la médaille Arago, me fait grand honneur et grand plaisir en même temps :
- » Grand honneur pour moi que de recevoir cette belle médaille après les savants illustres qui l'ont obtenue avant moi;
 - » Grand plaisir, car cela me montre que ce que j'ai déjà fait en faveur des

travailleurs scientifiques pour les aider dans leurs recherches a reçu l'approbation de l'Açadémie.

» Tâcher de contribuer à augmenter la somme de nos connaissances positives : tel a toujours été le but que je me suis proposé. Je remercie donc bien cordialement tous mes Confrères de la marque de sympathie qu'ils viennent de me donner. »

NOMINATIONS.

M. le Président de l'Association française du Froid invite l'Académie à se faire représenter au Deuxième Congrès national du Froid, qui se tiendra à Toulouse du 23 au 25 septembre 1912.

MM. Armand Gautier, d'Arsonval et Tisserand sont désignés pour représenter l'Académie.

PRÉSENTATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de deux candidats qui sera présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique, pour la Chaire d'Histologie comparée du Collège de France.

Pour la désignation du candidat de première ligne : Au premier tour du scrutin, le nombre de votants étant 53,

	M. Laguesse	btien	t	 		 	-	23 SI	uffrages
	M. Nageotte))		 		 ٠		21))
	M. Jolly))	10.0	 	<i>i</i>	 		6))
	M. Retterer))		 		 		3))
Au	second tour de sci M. Laguesse o								
	M. Nageotte))		 		 		22))
	M. Jolly	- >>		 		 TH 4	*11	. 2))
	M. Betterer))		 		 ٠		- 2))

Au troisième	tour de scrutin,	le nombre d	de votants	étant 48,
--------------	------------------	-------------	------------	-----------

M. Laguesse	obtient.			٠					26 st	iffrages
M. Nageotte	>>								21))
M. Retterer))								I))

Pour la désignation du canditat de seconde ligne :

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 49,

M. Nageotte	btient.			۰		۰				28 s	uffrages
M. Jolly))
M Retterer))				-				-	6))

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique comprendra :

En première ligne				100					M. LAGUESSE
En seconde ligne									M. NAGEOTTE

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre du Commerce et de l'Industrie invite l'Académie à lui présenter une liste de deux ou trois candidats à la Chaire de Filature et Tissage vacante, au Conservatoire des Arts et Métiers, par le décès de M. Imbs.

(Renvoi à la Section de Mécanique.)

M. le MINISTRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE invite l'Académie à lui présenter une liste de deux ou trois candidats à la Chaire d'Agriculture vacante, au Conservatoire des Arts et Métiers, par le décès de M. Grandeau.

(Renvoi à la Section d'Économie rurale.)

ASTRONOMIE. — Observation de l'éclipse de Soleil du 17 avril 1912. Note de MM. DE VANSSAY, COT et COURTIER, présentée par M. Bigourdan.

A la demande du Bureau des Longitudes, le Service hydrographique avait installé trois postes d'observations près de Luzarches au nord de

Paris, sur une ligne sensiblement perpendiculaire à la ligne centrale de l'éclipse, à savoir

Premier poste, à Seugy, MM. les ingénieurs hydrographes de Vanssay et Villain. Deuxième poste, à Luzarches, MM. les ingénieurs hydrographes Cot et Boutan. Troisième poste, à Lassy, MM. les ingénieurs hydrographes Courtier et Ricard.

Chaque poste était muni d'un théodolite à microscopes (grossissement 17), de jumelles marines, d'un compteur de marine (comparé à la pendule Winnerl 281 du Service hydrographique) et d'une montre de torpilleurs. En outre, le poste 2 disposait d'une lunette astronomique de fort grossissement (G = 60) et les postes 2 et 3 étaient munis de chronographes.

Les observations ont été favorisées par un temps exceptionnel sans aucun nuage; au moment de la phase centrale, on a aperçu aux trois endroits le Soleil sous la forme d'un mince cerceau lumineux; l'éclipse a donc été annulaire.

Les observateurs se sont attachés spécialement à la détermination de l'heure et de la position des contacts; l'heure a été notée très exactement au moyen des compteurs, et la position des contacts a été appréciée à vue sur le disque solaire. Les grains de Baily, dus aux inégalités de la surface lunaire, ont gêné notablement ces observations de contact et l'on a pu se rendre compte que le contact du disque solaire et d'une surface irrégulière, comme celle de la Lune, n'était pas un phénomène horaire susceptible d'une grande précision; on a adopté, pour définir le contour de la surface lunaire, une courbe moyenne, à l'intérieur de laquelle il restait encore quelques grains brillants.

I. Observations. — Voici, en temps moyen légal, le résultat des observations effectuées :

	1er poste:	Seugy.	2º poste : l	Luzarches.	3° poste : Lassy.		
	L=49°07′11″; M=0°03′26″ E.		L=49°06′44″;	M=0°05′11″ 1.	$L=49^{\circ} 05' 53''$; $M=0^{\circ} 06' 35'' E$.		
Instruments	M. de Vanssay. théodolite G = 17	M. Villain. jumelles G = 5	M. Got. théodolite G=17 chronogr.	M. Boutan. lunette astronom. $G = 60$	M. Courtier. théodolite $G = 17$ chronogr.	M. Ricard. jumelles G = 8	
Apparence observée	annulaire	partielle (croissant en haut)	annulaire	annulaire	annulaire	annulaire	
1° contact : heure { angle au zénith }	10.49.18,3 12.10.32,3 220°	»	10.49.31,2	10.49.28,6	10.49.37,5 12.10.42,5 268°,5	10.49.37,5 12.10.46,5 258°,5	

	1er poste:	Seugy.	2º poste :	Luzarches.	3° poste	: Lassy.	
	L=49°07′11″; M	I=0°03′26″ E.	L=49° 06′ 44″;	M=0° 05′ 11″ E.	L=49° 05′ 53″; M=0° 06′ 35″ E.		
	M. de Vanssay.	M. Villain.	M. Cot.	M. Boutan.	M. Courtier.	M. Ricard.	
3° contact : heure { angle au zénith { 4° contact : heure	12.10.49,3 (tard) 13.32.36,3	3)	12.10.41,3	12.10.42,5 70° 13.32.41,5	348°,5	12.10.56,5 18°,5 13.32.26,5	
Durée de la phase (17 ^s , o (fort)				- 5 ⁸ , o	108,0	
Heure du milieu de l'éclipse.	0.10.40,8	oh 10m 43s,4			0.10.44,5	0.10.52,0	
Position des contacts			de la				
toire du centre de la Lune sur le disque solaire.	inférieure		inférieure	inférieure	supérieure	supérieure	

L'angle au zénith est compté de 0° à 360° du Nord vers l'Est.

II. Dépouillement des observations. — Il résulte du Tableau précédent que l'éclipse était annulaire, que le rayon de la Lune était sensiblement inférieur à celui du Soleil, et que la ligne centrale se trouvait entre Luzarches et Lassy, puisque les contacts observés en ces deux endroits se trouvaient de part et d'autre de la trajectoire du centre de la Lune sur le disque solaire.

On peut déduire de l'ensemble de ces observations des résultats plus complets; toutefois, il convient de remarquer au préalable que, les contacts intérieurs se produisant à des endroits localisés de la Lune où peuvent exister des déformations, on ne saurait en tout état de cause obtenir que des chiffres approximatifs pour les quantités cherchées : heure du milieu de l'éclipse, position de la ligne centrale, différence des rayons de la Lune et du Soleil.

Nous utiliserons les formules

$$T_0 = \frac{T_2 + T_3}{2}$$
, $r'' = \frac{T_3 - T_2}{5^s, o \cos \alpha}$, $d = r \sin \alpha \times 1800^m$,

en désignant par T₀ l'instant du milieu de l'éclipse, T₂, T₃ les instants du deuxième et du troisième contacts, R le rayon du Soleil en secondes d'arc, R - r le rayon de la Lune, α l'angle de position des points de contact par rapport à la trajectoire du centre de la Lune sur le disque solaire; l'angle au zénith de cette trajectoire est connu à l'avance et égal à 48°,5 près de Luzarches.

1º Heure du milieu de l'éclipse. - Les heures obtenues sont :

M. de Vanssay M. Villain		Théodolite Jumelles
		Théodolite
M. Ricard	0.10,52,0	Jumelles

Nous adoptons oh 10^m44^s, o pour heure du milieu de l'éclipse à Luzarches, qui se trouve sensiblement à mi-distance de Seugy et de Lassy.

2º Position de la ligne centrale de l'éclipse. — En nous basant sur la position moyenne des contacts observés à Lassy d'une part, à Luzarches et Seugy d'autre part, nous trouvons que la ligne centrale passe au sud de Luzarches, au quart de la distance Luzarches-Lassy.

3º Différence des rayons des deux astres. — A l'aide des observations de la position des contacts et de la position de la ligne centrale ci-dessus adoptée, on obtient

$$r = \frac{d}{1800 \sin \alpha}.$$

$$\frac{d}{1800 \sin \alpha}.$$

$$\frac{d}{a \text{ la ligne centrale adoptée.}}$$

$$\frac{d}{a \text{ la ligne centrale adoptée.}}$$

$$\frac{d}{d \text{ la ligne centrale adoptée.}}$$

$$\frac{d}{d \text{ la ligne centrale angle moyen de position.}}$$

$$\frac{d}{d \text{ la ligne centrale angle moyen de position.}}$$

$$\frac{d}{d \text{ la ligne centrale angle moyen de position.}}$$

$$\frac{d}{d \text{ la ligne centrale angle moyen adoptée.}}$$

$$\frac{d}{d \text{ la l$$

A l'aide de la durée observée de la phase annulaire, on obtient

$$r=rac{\mathrm{T_3}-\mathrm{T_2}}{5^s,\mathrm{o}\,\cos\alpha}.$$
3° poste, Lassy......\begin{cases} M. Courtier...... \ T_3-T_2=5^s,\text{o} & r=1'',6 \ M. Ricard....... \ 10^s,\text{o} & \frac{2'',2}{10^s,9} \ En moyenne... \ r=\frac{1'',9}{10^s,9} \end{cases}

Les observations de position nous ont paru comporter plus d'exactitude que les observations de durée; nous concluons que le rayon de la Lune était notablement inférieur au rayon du Soleil d'une quantité qu'on peut évaluer grossièrement à 1",2.

4º Heures des contacts extérieurs :

		1er contact.	4° contact.
A CONTRACTOR	M. de Vanssay	h m s	13.32.36,3
1er poste, Seugy			
a la Tamanahan	M. Cot	10.49.31,2	13.32.35,3
2e poste, Luzarches	M. Boutan	10.49.28,6	13.32.41,5
. /	34 (7 ."	1- 9- 5	13.32.34,3
3e poste, Lassy	M. Ricard	10.49.37,5	13.32.26,5

ASTRONOMIE. — Sur le caractère de l'éclipse de Soleil du 17 avril 1912 au Portugal. Note de P. SALET, présentée par M. B. Baillaud.

L'éclipse du 17 avril devait être totale au Portugal d'après les diverses éphémérides, excepté celles basées sur la seconde hypothèse de la Connaissance des Temps, concernant le diamètre lunaire. Je me suis donc rendu à Ovar où la totalité, d'après la première hypothèse de la Connaissance des Temps. devait atteindre 6 secondes. Ma station, repérée sur la Carte publiée par l'Observatoire de Lisbonne, était située par 8°37', o Ouest Greenwich et + 40° 51′, 5, à 0km, 4 de la ligne de centralité prévue par la Connaissance des Temps et à 2km, 3 de celle de l'American Ephemeris, c'est-à-dire très près de la ligne de centralité réelle déduite des observations faites en France. La mission russe de M. Donitch était à okm, 7 à l'Ouest. M. da Costa Lobo, professeur à l'Université de Coïmbre, qui avait bien voulu se charger d'un de mes appareils, était à 1km, 5 au Sud-Est et avait échelonné ses élèves perpendiculairement à la ligne de centralité. Or, dans cette zone, aucune des personnes interrogées n'a aperçu la couronne solaire; toutes ont eu l'impression qu'il restait toujours quelque partie visible du Soleil. Dans le chercheur de ma lunette photographique, les grains lumineux m'ont paru disparaître à l'Est 2 secondes environ avant de reparaître à l'Ouest, mais d'autres grains restaient visibles au Nord et au Sud. Enfin, les photographies montrent des grains répartis sur des arcs de plus de 180° et n'ont pas donné de trace notable de la couronne.

L'ensemble de ces faits tend à prouver qu'il n'y a pas eu totalité sur la ligne de centralité au Portugal. Ce résultat concorde avec la durée de 4 secondes trouvée pour la phase annulaire par M. Bigourdan à Cormeilles, et montre que, pour cette éclipse très particulière, la seconde hypothèse de la Connaissance des Temps était la plus exacte.

ASTRONOMIE. — Observations de l'éclipse du 16-17 avril 1912 faites à l'Observatoire de Bordeaux. Note de M. L. Picart, présentée par M. Baillaud.

Deux couches de nuages, dont les supérieurs venaient de l'Est, et les inférieurs du Sud-Sud-Ouest, ont gêné pendant toute sa durée l'observation du phénomène.

A l'équatorial de om, 38, MM. Picart et Doublet ont dû renoncer à noter

155

les contacts sur l'image projetée; M. Picart a observé directement au chercheur; il a trouvé les heures suivantes, en temps légal :

Premier contact	. 10h 38m 25s,6
Deuxième contact	

Le premier contact a été déterminé assez exactement, avec un retard de 1 ou 2 secondes; quant au dernier, il est noté en avance, un nuage ayant caché le Soleil à l'heure indiquée; mais 15 secondes plus tard, l'image était réapparue, il n'y avait plus trace d'échancrure.

A l'aide d'une jumelle de campagne (objectif de 45^{mm}, grossissement 8 fois), M. Courty a noté le premier contact à 10^h 38^m 31^s, 3.

MM. Courty et Godard devaient prendre, à l'équatorial photographique, le plus grand nombre de clichés possible, surtout au voisinage des contacts; l'objectif avait été diaphragmé à 95^{mm} et portait à l'avant un obturateur à double volet du système Guerry; les plaques étaient de deux sortes : des plaques Lumière au citrate d'argent mises gracieusement à notre disposition par M. Jules Baillaud, dont la durée d'exposition variait de 1 à 2 secondes, et d'autre part des plaques Lumière avec émulsion rouge anti-halo; pour ces dernières, une pellicule jaune était mise en contact avec la couche sensible, et la durée d'exposition était réduite à un quart de seconde. L'état du ciel a permis d'obtenir seulement 8 clichés de la première sorte, et 14 de la seconde; en outre les plaques numérotées 1, 3, 8, 9, 20 et 22 ont été impossibles à mesurer.

Voici les résultats des mesures qui ont été effectuées par les dames du Bureau des Calculs :

		Angles de p	osition.		urely Heliff	Flèches.			
Plaques.	Heures légales.	Réseau.	Ligne des cornes.	Longueur de la corde.	Ligne des cornes.	Fond de l'échancrure.	Bord du Soleil.	Diamètre du Soleil,	
2	10.43.10,8	263.54	317. 9	11. 9,0	83'.27",4	82.22,0	52'.21",6	31.58,6	R
4	52.48,8	263.40	317.26	18.19,6	80.23,6	78.31,8	52.18,4	31.48,8	C
5	58.49,5	263. 9	318.13	21.14,4	77.32,0	76.40,8	52.12,2	31.49,6	C
6	11.28.44,3	264.15	321.20	29.30,2	71.41,2	61.56,6	49.32,2	31.53,0	R
7	39.26,8	264. 6	325.16	30.53,0	78. 7,6	67. 1,8	58.26,8	32. 4,0	R
10	58. 9,8	263.22	8.52	32.5,6	70. 0,6	54.59,4	53. 1,4	32. 1,8	R
11	12. 2.17,8	264. 3	62.15	31.59,2	69.16,0	54.34,0	52.51,8	32.10,0	R
12	5.33,3	263.44	92. 8	31.58,6	69.43,6	55. 3,6	52.36,8	32. 5,6	R
13	9.24,5	263.49	107.53	31.45,4	70.24,0	56.19,2	52.47,0	32. 0,0	C
14	13.51,8	263.59	117. 3	31.39,4	72.30,6	56.19,8	51.13,2	31.59,6	C
15	33.25,0	263.58	127.34	29.41,2	75.14,2	66.33,4	54.13,8	32. 6,0	R
16	45.22,6	264. 2	129.52	27.18,2	79.10,8	71.32,6	54.39,4	32. 5,0	R
17	51.42,8	263.46	130.23	25.37,4	80.44,4	84.28,8	55. 5,4	31.59,2	C
18	13. 1.44,3	263.51	131.17	17.19,8	78. 0,2	78.39,0	50.41,2	31.58,4	R
19.,	15.28,3	263.59	132.12	15. 1,0	81. 7,4	79.14,2	51: 0,8	31.42,4	G
21	22.54,8	263.37	132.37	8. 0,6	83.15,0	82.40,4	51.35,2	32. 2,8	R

C. R., 1912, 1er Semestre. (T. 154, No 19.)

Les indications R ou C distinguent les plaques rouges des plaques au citrate.

Une tentative faite pour déterminer les variations de l'intensité lumineuse n'a point donné de résultats, à cause du changement continuel de la nébulosité. Pour la même raison, la variation dans la température a été en partie masquée; néanmoins le thermomètre a baissé de 3° de 11h à midi, le minimum correspondant sensiblement à la plus grande phase de l'éclipse et s'est relevé ensuite de 4° jusqu'à 2h30m.

ASTRONOMIE. — La latitude de l'Observatoire de Toulouse. Note de M. E. RABIOULLE, présentée par M. Baillaud.

L'installation des premiers instruments sur l'emplacement actuel de l'Observatoire de Toulouse remonte à 1846. F. Petit, alors directeur, relia le nouvel Observatoire à l'ancien (aujourd'hui maison n° 16, rue des Fleurs, près la Garonne) par des mesures de triangulation. En utilisant la latitude de la coupole de la rue des Fleurs, obtenue vers 1820 par d'Aubuisson avec un cercle de Reichenbach, Petit en conclut pour la latitude de la façade sud de la salle méridienne 43°36′45″,6 (Annales de l'Observatoire de Toulouse, t. I, 1863).

Le détail du travail de d'Aubuisson étant perdu, Petit resit une détermination directe de la latitude de son nouvel Observatoire. Il employa à cet effet en 1846-1847: 1° un cercle vertical répétiteur de qualité médiocre ayant o^m, 28 de diamètre avec lunette de 27^{mm} d'ouverture et de grossissement 18; 2° un théodolite de Gambey prêté par le capitaine Blondat, chargé de dresser la Carte d'État-Major dans la région. Petit trouva pour l'axe de la lunette méridienne de Ramsden:

		Latitude.	Latitude conclue.
Cercle de l'Observatoire.	652 * Nord 638 * Sud	43.36.49,93 40,81	43.36.45,37
	204 * Nord 114 * Sud	45,o5 45,31	43.36.45,18

On reste étonné de la concordance de ces moyennes, vu les écarts que présentent les résultats fournis par deux étoiles prises au hasard.

En 1873, Tisserand entreprit de nouvelles déterminations au moyen d'un petit cercle méridien de Rigaud, mais elles n'ont pas été terminées.

Plus récemment, M. Saint-Blancat fit au cercle méridien Gautier des

déterminations de nadir (distance polaire de la verticale) pendant l'exécution de ses catalogues d'étoiles de repères (1895-1905).

On déduit de la moyenne de ces mesures (Annales de l'Observatoire de Toulouse, t. IV et VIII).

Enfin, en 1911, nous avons effectué nous-même de nouvelles déterminations de latitude, en un point soigneusement repéré, en nous servant de l'astrolabe à prisme de MM. Claude et Driencourt (modèle géodésique). On sait que ce procédé basé sur la méthode des hauteurs égales de Gauss généralisée, n'exige pas l'emploi délicat des cercles divisés (sauf pour le calage en azimut). La réfraction, de plus, n'intervient que par ses variations suivant les conditions météorologiques : or à 30° de distance zénithale, ces variations sont presque toujours négligeables pendant le temps relativement court d'une série d'observations. Nous avons fait 233 observations d'étoiles du catalogue de Bossert. Les circumméridiennes sont surtout à rechercher pour la détermination de la latitude; mais désirant aussi obtenir l'heure locale par le procédé de l'astrolabe, nous avons observé des étoiles dans tous les azimuts. Dans le Tableau suivant, les lettres O et C indiquent que les temps ont été notés à l'œil et à l'oreille ou au chronographe.

1911.			Latitude.
Juin	3o	O	43.36.45,9
Juille	t 4	O	45,4
>>	5	C	45,3
>>	8	O	44,9
"	10	O	45,2
30	12	C	44,4
20	13	C	45, 1
	17	O	45,0
30	10	0	44,7
v •	21	C	45,o
>>	22	\mathbf{C}	44,7
	Moyenne		43.36.45,05

Ramenons maintenant toutes ces latitudes à un même point, afin de les comparer. Nous choisirons pour cela l'axe du cercle méridien de Gautier,

dont le parallèle est à 38^m, 15 sud de celui de l'axe de l'ancienne lunette Ramsden. L'astrolabe était installé sur le méridien du cercle Gautier, à 16^m, 70 au nord de l'axe des tourillons. Nous aurons ainsi à appliquer aux latitudes ci-dessus les corrections suivantes : — 1", 10 au nombre de d'Aubuisson-Petit; — 1",23 à ceux de Petit et — 0",54 à celui de Rabioulle. On obtient ainsi :

Latitude.			Date,
43.36.44,5	d'aprè	es d'Aubuisson-Petit	1820-1844?
		Petit	1847,2
43,9))	Petit	1847,4
44,0))	Saint-Blancat	1900 environ
43.5))	Rabioulle	6,1101

L'accord paraît satisfaisant, mais il faudrait encore tenir compte de la variation de la latitude pendant les intervalles considérés: variation loin d'être toujours négligeable. M. Th. Albrecht a, en effet, publié (Astronomische Nachrichten, n° 4504), la trajectoire du pôle à la surface de la Terre pendant la période 1900,0-1910,0, L'amplitude de ce mouvement en 1900 était très faible, mais a atteint pendant l'année 1910 une grandeur qu'on n'avait jamais observée précédemment: l'oscillation fut de 0", 6. Les documents relatifs à l'année 1911 ne sont pas encore publiés.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les limites des substitutions du groupe d'une équation linéaire du second ordre. Note de M. René Garnier, présentée par M. Émile Picard.

1. Considérons une équation différentielle linéaire du second ordre

(E)
$$\frac{d^2y}{dx^2} + m(x)\frac{dy}{dx} + n(x)y = 0,$$

où m(x) et n(x) sont des fonctions analytiques, holomorphes à l'intérieur d'un cercle (C) de rayon R décrit autour de x = 0 comme centre, sauf toutefois aux points x = 0 et $x = \varepsilon (|\varepsilon| < R)$ qui sont pour (E) deux points essentiellement singuliers, réguliers au sens de L. Fuchs. Moyennant une transformation simple effectuée sur y, il est toujours loisible de donner à (E) la forme

(E')
$$\frac{d^2y}{dx^2} + \left(\frac{r_1}{x} + \frac{s_1}{x - \varepsilon}\right) \frac{dy}{dx} - \left[\frac{\alpha_1}{x} + \frac{\beta_1}{x - \varepsilon} + p(x)\right] y = 0,$$

où p(x) est holomorphe à l'intérieur de (C) et peut dépendre de ε , ainsi que r_1, s_1, α_1 et β_1 . Soit maintenant x_0 un point quelconque pris à l'intérieur de (C); de x_0 comme origine décrivons dans le sens direct autour du point x=0 un lacet simple \mathcal{L} , laissant le point singulier $x=\varepsilon$ à son extérieur, et soit (y_1, y_2) un système fondamental d'intégrales de (E') prenant en x_0 , ainsi que ses dérivées, des valeurs indépendantes de ε . Lorsque x décrit le lacet \mathcal{L} , (y_1, y_2) subit une substitution linéaire $S(Sy_1 = Ay_1 + By_2, Sy_2 = Cy_1 + Dy_2)$ dont les coefficients A, B, C, D dépendent en général du paramètre ε . Cela étant, faisons tendre ε vers ε 0, et choisissons ε 1, ε 2, ε 3, ε 4, ε 5, ε 5 de telle sorte que ε 6 tende vers une équation limite bien déterminée ε 6; ceci exige que l'on ait ε 5, ε 6 restant finis quand ε 6 tende vers ε 7, ε 7, ε 8, ε 8, ε 9, ε 9, ε 9 restant finis quand ε 9 tende vers ε 9, et l'équation limite ε 9 s'écrit

(e)
$$\frac{d^2y}{dx^2} + \left(\frac{r+s}{x} - \frac{\gamma}{x^2}\right)\frac{dy}{dx} - \left[\frac{\alpha+\beta}{x} - \frac{\delta}{x^2} + p(x)\right]y = 0;$$

elle possède en x = 0 un point singulier régulier ou irrégulier, suivant qu'on a $\gamma = 0$ ou $\gamma \neq 0$. D'autre part, ε tendant vers zéro, le lacet ℓ devra se déformer en même temps de façon à laisser toujours ε à son extérieur.

Je me suis proposé de rechercher si la substitution S correspondant à ε tend vers une limite quand ε tend vers zéro, et de calculer cette limite dans l'affirmative. J'ai trouvé que, en général, pour $\gamma = o$ les coefficients de S, et pour $\gamma \neq o$ des combinaisons convenablement choisies de ces coefficients tendent vers des limites bien déterminées qui se laissent calculer à l'aide de l'équation limite (e). Indépendamment de son intérêt propre, cette question une fois résolue trouvera, comme je le montrerai, une application très importante à la théorie des équations différentielles dont les intégrales ont leurs points critiques fixes.

Dans cette première Note, je me bornerai à indiquer la solution pour le cas particulier très simple où l'on a $\alpha_i = \beta_i = p(x) = 0$; ce qui justifie cette étude, c'est qu'elle permet de traiter un cas d'exception qui échappe à la méthode générale.

2. Appelons (\mathfrak{S}) l'équation (\mathfrak{S}) correspondant aux données précédentes, et soit (y_1, y_2) un système fondamental de (\mathfrak{S}) défini par les conditions

$$y_1(x_0) = 1$$
, $y'_1(x_0) = 0$, $y_2(x_0) = 0$, $y'_2(x_0) = 1$.

On trouve aisément

$$Sy_1 = y_1$$
 et $Sy_2 = Ly_1 + e^{-2\pi i r_1}y_2$,

1210

en posant

$$\mathbf{L}(x_0,\varepsilon) = \int_{\mathcal{L}} x^{-r_1} (x-\varepsilon)^{-s_1} dx.$$

Tout revient donc à trouver la limite de L lorsque ε tend vers zéro. Or je montre qu'on a (pour $r_1 + s_1 \neq 1$)

$$\begin{split} \mathrm{L}(x_0,\varepsilon) &= (\mathrm{I} - e^{-2\pi i r_1}) \frac{x_0^{1-r_1-s_1}}{r_1+s_1-\mathrm{I}} \, \mathrm{F}\left(s_1,\, r_1+s_1-\mathrm{I},\, r_1+s_1,\, \frac{\varepsilon}{x_0}\right) \\ &+ e^{-2\pi i r_1} (\mathrm{I} - e^{-2\pi i s_1}) \, \frac{\Gamma(\, r_1+s_1-\mathrm{I}) \, \Gamma(\mathrm{I}-s_1)}{\Gamma \, r_1} \varepsilon^{1-r_1-s_1}, \end{split}$$

F désignant la fonction hypergéométrique de Gauss; pour $r_1 + s_2 = 1$, on obtiendrait une formule analogue. La limite cherchée résulte facilement de la formule (α); plus généralement, j'ai pu obtenir la proposition suivante qui trouvera son application ultérieurement. Soit

$$f(x_0,\varepsilon) = \int_{\mathcal{X}} x^{-r_1} (x-\varepsilon)^{-s_1} F(x) d^x,$$

F(x) désignant une fonction de x holomorphe à l'intérieur de (C). Pour $r_1 + s_4 - 1$ réel et négatif,

$$\lim_{\varepsilon = 0} f(x_0, \varepsilon) = (e^{-2\pi i r_i} - 1) \int_0^{\infty} x^{-(r_i + s_i)} F(x) dx$$

(l'intégrale étant prise le long du chemin direct $O(x_0)$). Pour $r_1 + s_4 - 1$ réel et positif ou nul, $\lim_{\varepsilon = 0} f(x_0, \varepsilon) = \infty$, si r_4 ou s_4 n'est pas un entier négatif ou nul; si r_4 est un entier négatif ou nul, $\lim_{\varepsilon = 0} f(x_0, \varepsilon) = 0$; si s_4 est un entier négatif ou nul,

$$\lim_{\varepsilon=0} f(x_0, \varepsilon) = \int_{\lambda} x^{-(r_1+s_1)} F(x) dx,$$

 λ désignant un lacet simple direct décrit de x_0 comme origine autour de O. Enfin, si $r_4 + s_4 - 1$ est un nombre complexe, $f(x_0, \varepsilon)$ peut tendre vers une limite (finie ou non) ou vers aucune limite, suivant la façon dont ε tend vers zéro.

Faisons en particulier F(x) = 1; l'énoncé précédent montre qu'en général pour l'équation (\mathfrak{S}) , la substitution S tend vers une substitution limite \overline{S} de coefficients $\overline{A} = 1$, $\overline{B} = 0$, $\overline{C} = (1 - e^{-2\pi i r_i}) x_0^{1-r_i-s_i} (r_i + s_i - 1)^{-1}$, $\overline{D} = e^{-2\pi i r_i}$. Si maintenant r_i et s_i sont de la forme $r + \gamma \varepsilon^{-1}$ et $s_i - \gamma \varepsilon^{-1}$, C et D présentent $\varepsilon = 0$ comme singularité essentielle, mais les combinaisons linéaires A, B et

$$\mathbf{C} - e^{-2\pi i r} \left[x_0^{4-r-s} (\mathbf{I} - r - s)^{-1} \mathbf{G} (r + s - \mathbf{I}, r + s, -\gamma x_0^{-1}) + \Gamma (r + s - \mathbf{I}) \gamma^{4-r-s} \right] \mathbf{D}$$

tendent vers des limites finies et bien déterminées : 1, 0 et

$$x_0^{1-r-s}(r+s-1)^{-1}\mathrm{G}(r+s-1,\,r+s,\,-\gamma\,x_0^{-1})-e^{-2\pi i(r+s)}\Gamma(r+s-1)\gamma^{1-r-s},$$

 $G(\alpha, \alpha + 1, u)$ désignant la fonction entière

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\alpha}{\alpha+n} \frac{u^n}{n!}.$$

Pour r + s - 1 = 0, on aurait un énoncé analogue.

GÉOMÉTRIE. — Sur la quadrature des surfaces courbes. Note de M. Zoárd de Geöcze, présentée par M. Émile Picard.

Soient x, y, z et u, v, t deux systèmes d'axes de coordonnées rectangulaires. Soit P le rectangle du plan uv qui est limité par les lignes u = 0, $u = \overline{u} = \text{const.} > 0$, v = 0, $v = \overline{v} = \text{const.} > 0$. Le point uv variant dans P, soient φ , ψ , χ des fonctions bornées, uniformes et continues du point uv. Les équations x, y, $z = \varphi$, ψ , χ définissent une surface R. On trouve, à l'aide des sections t = const., des surfaces $t = \varphi$, ψ , χ (qui sont situées dans l'espace u, v, t), une condition nécessaire pour que l'aire T de R soit finie (voir ma Note dans les Comptes rendus du 13 mars 1911). Cette condition est aussi suffisante, on démontre ce fait par la construction de Δ , qui est un élément de la suite des polyèdres qui définit T. On construit Δ à l'aide des sections t = const. des surfaces $t = a\varphi + b\psi + c\chi$, a, b, c étant des constantes telles que $abc \neq o$.

Mais pour certaines classes de R on peut obtenir des résultats par des artifices spéciaux. C'est ce que je vais indiquer.

Les équations x, y, $z = \varphi$, ψ , χ ; u, $(\varphi) = \text{const.}$ définissent une ligne courbe. On sait que la longueur de cette ligne considérée comme fonction de u, (φ) est semi-continue. Nous supposons dans tout ce qui suit que les intégrales par défaut de ces fonctions prises entre les limites o et \overline{u} , respectivement entre o et \overline{v} , soient finies, et que la longueur du contour R soit finie.

Théorème I. — Lorsqu'il existe une constance positive G de manière que, pour $v_1 \neq v$,

$$|\varphi(u, v_1) - \varphi(u, v)| + |\psi(u, v_1) - \psi(u, v)| + \chi(u, v_1) - \chi(u, v)| < G|v_1 - v|,$$

T est finie.

Soient u_i (i = 0, 1, ..., l), v_j (j = 0, 1, ..., m) des valeurs en nombre limité et telles que

o =
$$u_0 < u_1 < ... < u_i < u_{i+1} < ... < u_l = \overline{u},$$

o = $v_0 < v_1 < ... < v_j < v_{j+1} < ... < v_m = \overline{v}.$

Les lignes $u, v = u_i, v_j$, forment une division de P en divisant P en l.m rectangles. Désignons par $\alpha_{i,j}$ le rectangle dont les sommets sont $u_i v_j$, $u_i v_{j+1}, u_{i+1} v_{j+1}, u_{i+1} v_j$, soient A, B, C, D les points qui correspondent à ces points sur R.

Soit H une figure faisant partie de P. Formons pour les $\alpha_{i,j}$ qui contiennent au moins un point de H la quantité

$$\int_{u_i}^{u_{i+1}} |\varphi\left(u, \varphi_{j+1}\right) - \varphi\left(u, \varphi_{j}\right)| du, \qquad \left(\int_{\varphi_{j}}^{\varphi_{j+1}} |\varphi\left(u_{i+1}, \varphi\right) - \varphi\left(u_{i}, \varphi\right)| dv\right).$$

La limite de la somme 'de ces quantités pour l, $m = \infty$, $x_{i+1} - x_i$, $y_{j+1} - y_j = 0$ existe, est finie et ne dépend que de φ et de H. Désignons-la par H^{φ} , (\overline{H}^{φ}) .

Theorème II. — Considérons la surface de I encore telle que, pour un H dont la mesure extérieure dans le sens de M. Jordan est égale à zéro et d'ailleurs quelconque, on ait $\overline{H}^{\varphi} = \overline{H}^{\psi} = \overline{H}^{\chi} = 0$. Soient I et II des divisions telles que les lignes de I soient aussi des lignes de H et que la bande qui est limitée par deux lignes quelconques (mais parallèles) de I contienne dans son intérieur au moins une ligne de II. Par le choix convenable de I et de II, Δ sera formé par trois espèces de faces : 1° par les triangles ABC, ADC formés pour certains des $\alpha_{i,j}$ ($\alpha_{i,j}$ utilisés) de I; 2° par les ABC, ADC formés pour les rectangles de II qui sont situés dans les rectangles non utilisés de I; 3° le contour de la figure, qui est formée par les rectangles utilisés de I, est formé par certains côtés de certains $\alpha_{i,j}$. Nous formons des faces relativement à chacun de ces côtés de la manière suivante : Soit par exemple le côté $u = u_i$ de $\alpha_{i,j}$ un tel côté (l'un des $\alpha_{i,j}$ est utilisé, l'autre ne l'est pas). Parcourons ce côté de $v = v_i$ vers $v = v_{i+1}$ et soient

$$v_j = v_{(0)} < v_{(1)} < \ldots < v_{(p)} < v_{(p+1)} < \ldots < v_{(k)} = v_{j+1}$$

les valeurs de v pour les points où l'on rencontre une ligne v = const. de II. Soit E_p le point qui corresponde à $u_i v_{(p)}$ sur R. Les faces relatives au côté $u = u_i$ de $\alpha_{i,j}$ seront les triangles E_0 , E_p , E_{p+1} (p = 1, ..., k-1).

Théorème III. — Pour $u, (v) = \text{const.}, \varphi, \psi, \chi$ sont des fonctions de v, (u), on peut donc former pour chacune de ces fonctions quatre nombres dérivés, qui en variant u(v) seront des fonctions définies dans P. Soit K, (L) l'ensemble des points pour lesquels la limite supérieure ou inférieure de l'une au moins de ces douze fonctions est infinie. Lorsque K et L sont séparés entre eux, T est finie. Lorsque de plus $K^{\varphi}, K^{\psi}, K^{\chi}, \overline{L}^{\varphi}, \overline{L}^{\psi}, \overline{L}^{\chi}$ sont égaux à zéro, Δ sera formé par les ABC, ADC formés pour tous les rectangles d'une division convenablement choisie.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — La loi adiabatique dynamique dans le mouvement des membranes flexibles (1). Note de M. Louis Roy, présentée par M. C. Jordan.

Considérons une membrane qui soit le siège d'une onde de choc persistante : si son coefficient de conductibilité interne K est \neq 0, la température absolue T reste nécessairement continue à la traversée de l'onde $(\delta'T=o)$; si au contraire K=o, on peut avoir $\delta'T\neq o$. Dans ces conditions, l'équation indéfinie de la température est remplacée, en chaque point de l'onde, par une relation, appelée *loi adiabatique dynamique* dans le cas des fluides, que nous allons établir dans le cas des membranes.

L'étude de la quantité de chaleur dégagée, pendant le temps dt, par un élément superficiel de la membrane balayé par l'onde montre qu'on a en chaque point de celle-ci

(1)
$$\rho \operatorname{HV}_0 \delta' \left(\frac{\sqrt[n]{2}}{2} + \mathfrak{E} \eta \right) + \Sigma \delta' \left(\operatorname{Q}_x \operatorname{U} \right) = 0,$$

$$\delta' \otimes^2 = \Sigma (U_1 + U_2) \delta' U$$
, $2 \delta' (Q_x U) = (Q_{x_1} + Q_{x_2}) \delta' U + (U_1 + U_2) \delta' Q_x$,

de sorte que, si nous tenons compte des équations (2) (Note du 18 mars 1912), nous aurons

$$\wp \Pi V_0 \delta' \frac{\mathbb{W}^2}{2} + \Sigma \delta' (\mathbf{Q}_x \mathbf{U}) = -\frac{1}{2 \wp \Pi V_0} \Sigma \delta' \mathbf{Q}_x^2.$$

⁽¹⁾ Voir nos Notes des 4 décembre 1911, 15 janvier et 18 mars 1912.

C. R., 1912, 1° Semestre. (T. 154, N° 19.)

L'équation (1) deviendra ainsi

(2)
$$2\rho^2 H^2 V_0^2 \mathfrak{E} \delta' \eta - \Sigma \delta' Q_x^2 = 0.$$

C'est la forme la plus générale de la loi adiabatique dynamique; appliquons-la successivement aux différents cas de propagation que nous avons rencontrés.

Membrane dénuée de viscosité. - On trouve aisément dans ce cas

$$\sum \hat{\sigma}' \hat{Q}_{3}^{2} = k^{2} \hat{\sigma}' \hat{\Theta}^{2};$$

l'équation (2) devient alors

(3)
$$2\rho^2 \operatorname{H}^2 \operatorname{V}_0^2 \mathfrak{E} \delta' \eta - k^2 \delta' \Theta^2 = 0.$$

Envisageons les deux catégories d'ondes que nous avons rencontrées $(\Sigma a'\lambda = ou \neq o)$.

I. $\Sigma a' \lambda = 0$. — Si l'onde est de première espèce, on a $V_{\theta}^2 = -k^2 \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho^2 H^2} \frac{\delta' \Theta}{\delta' \rho}$, de sorte que, si cette vitesse n'est pas nulle, l'équation (3) devient

$$2\rho_1\rho_2 \in \delta' \eta + (\Theta_1 + \Theta_2) \delta' \rho = 0$$

relation analogue à celle trouvée par Hugoniot dans le cas des fluides.

Si l'onde est de deuxième espèce, on a $V_0^2 = k^2 \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho^2 H^2} \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{\rho_1 + \rho_2}$ et l'équation (3) devient

(4)
$$2\rho_1\rho_2 \mathfrak{E} \,\delta'\eta - (\rho_1 + \rho_2) \,\delta' \,\Theta = 0,$$

relation analogue à celle trouvée par M. Jouguet dans le cas des fils (¹). Si l'onde est de troisième espèce, on a

$$V_0^2 = k^2 \frac{\rho_1 \Theta_1}{\rho^2 H^2} = k^2 \frac{\rho_2 \Theta_2}{\rho^2 H^2} = k^2 \frac{\rho_1 \Theta_1 + \rho_2 \Theta_2}{2 \rho^2 H^2},$$

de sorte que l'équation (3) devient

$$(\rho_1 \Theta_1 + \rho_2 \Theta_2) \otimes \delta' \eta - \delta' \Theta^2 = 0,$$

ce qui est une troisième forme de la loi adiabatique dynamique.

II. $\Sigma a'\lambda \neq o$. — Dans ce cas, nous savons que $V_0 = o$; l'équation (3) nous donne alors $\delta'\Theta = o$.

⁽¹⁾ E. Jouguer, Comptes rendus, t. 153, 23 octobre 1911, p. 761.

Membrane affectée de viscosité. — Nous savons que $\delta' \rho = 0$ et, par suite, $\delta' H = 0$; les formules (5) (Note du 18 mars 1912) se réduisent donc à la formule unique $k \phi = HV_0$. On trouve, d'autre part,

$$k^2 \sum \delta' Q_x^2 = H^2 \delta' \mathcal{A}^2$$

de sorte que l'équation (2) s'écrit

(5)
$$2\rho^2 k^4 \nabla^2 \mathfrak{E} \delta' \eta - H^2 \delta' \mathfrak{A}^2 = 0.$$

Si l'onde est de deuxième espèce $(\delta' + \phi)$, il est facile de voir que les expressions de φ_1 et de φ_2 que nous avons données antérieurement rentrent dans la formule unique $\varphi^2 = \frac{H}{k^2} \frac{A_1 + A_2}{2\rho}$; donc, si l'on a $\varphi \neq 0$, l'équation (5) devient

$$\rho k^2 \mathfrak{E} \delta' \eta - H \delta' A = 0$$

et correspond, sous cette forme, à l'égalité (4).

Si l'onde est de troisième espèce ($\delta' \mathcal{A} = 0$), comme on a $\psi \neq 0$, l'équation (5) se réduit à $\delta' \eta = 0$, et, comme on a déjà $\delta' \rho = 0$, il en résulte qu'on a aussi $\delta' T = 0$, tout comme si K était différent de zéro. Ainsi, dans la propagation d'une onde de choc de troisième espèce, ni la densité ni la température n'éprouvent de discontinuité. On a donc aussi $\delta' \Theta = 0$, de sorte que les vitesses de propagation données à la fin de notre Note du 18 mars 1912 rentrent dans la formule unique

$$\psi = \pm \sqrt{\frac{\overline{\Theta}}{\rho}}.$$

ÉLECTRICITÉ. — Force électromotrice produite par l'écoulement des solutions salines dans les tubes capillaires. Note de M. L. Riéty, présentée par M. Lippmann.

Dans une Note précédente ('), j'ai montré que l'écoulement dans un tube capillaire, sous une pression élevée, de solutions même très concentrées de sulfate de cuivre dans l'eau, produisait entre les extrémités du tube, une différence de potentiel : 1° proportionnelle à la différence de pression; 2° d'autant plus petite que la solution est plus concentrée.

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 152, 1911, p. 1375.

I. J'ai fait depuis des expériences avec des pressions pouvant atteindre 300° atm et j'ai mesuré la différence de potentiel produite par l'écoulement de solutions contenant jusqu'à 1 molécule-gramme de sulfate de cuivre par litre. Si l'on porte en abscisses les concentrations en molécules-grammes par litre, en ordonnées la différence de potentiel correspondante rapportée à 1° atm, on obtient une courbe de forme hyperbolique ayant pour asymptotes les deux axes de coordonnées. La même forme de courbe se retrouve pour les solutions de sulfate de zinc, d'azotate de cuivre. Le Tableau suivant donne, pour une différence de pression de 1° atm et pour diverses concentrations, les valeurs en volts de la force électromotrice de filtration correspondante à chaque sel :

```
Sulfate de cuivre. 6.5.10^{-5} 9.9.10^{-5} 13.10^{-5} 17.5.10^{-5} 47.10^{-5} Sulfate de cuivre. 8.10^{-5} 15.10^{-5} 26.10^{-5} 37.10^{-5} 225.10^{-5} Azotate de cuivre. -2.6.10^{-5} -4.10^{-5} -7.3.10^{-5} -80.10^{-5}
```

On voit que pour le sulfate de zinc, la force électromotrice est toujours plus grande que pour le sulfate de cuivre. Pour des solutions diluées, l'azotate de cuivre donne aussi une différence de potentiel plus grande que le sulfate; pour les solutions contenant plus de $\frac{2}{10}$ de molécule-gramme par litre, elle est au contraire plus faible. Les forces électromotrices mesurées ne dépendent que de la pression et de la concentration, mais non de la longueur et de la section du tube.

II. Lors de l'écoulement des solutions de sulfate de cuivre et de zinc, le potentiel à la sortie du tube est plus élevé qu'à l'entrée, indiquant un transport d'électricité positive dans le sens du courant liquide; mais il n'en est pas ainsi pour tous les sels. Les solutions d'azotates de cuivre et de zinc, de chlorure cuivrique produisent une différence de potentiel en sens inverse. Il est à remarquer que les solutions de tous les sels étudiés ont toujours une réaction acide au tournesol, à cause de l'hydrolyse de ces sels. En ajoutant à une solution de sulfate de cuivre de l'acide sulfurique, ou nitrique, aucun changement de sens du phénomène n'a été observé.

III. Dès ses premières expériences, M. Quincke avait signalé que la force électromotrice de filtration baissait lorsqu'on prolongeait l'expérience durant plusieurs jours. M. Grumbach (1) a constaté que cette

⁽¹⁾ A. GRUMBACH, Thèse, Faculté de Paris, 1911.

baisse se faisait régulièrement pour des solutions très étendues, contenant seulement 1 de molécule-gramme par litre. Pour les solutions beaucoup plus concentrées, sur lesquelles j'ai pu opérer, l'allure du phénomène est plus compliquée, mais la force électromotrice de filtration tend vers une valeur limite, en décroissant dans le cas des sulfates, pour lesquels l'électricité positive est entraînée dans le sens du courant liquide, et en croissant, au contraire, dans le cas des azotates pour lesquels c'est l'électricité négative qui est entraînée. Ce sont ces valeurs limites qui correspondent aux nombres du Tableau précédent. Par exemple, pour la solution contenant de molécule-gramme de sulfate de cuivre par litre, les valeurs de la force électromotrice par atmosphère, dans un intervalle de temps de 24 heures, sont successivement:

Pour la solution à $\frac{4}{5}$ de molécule-gramme d'azotate de cuivre, la force électromotrice est égale successivement, dans un intervalle de 8 à 10 heures, à

$$-6.10^{-5}$$
, $-6.4.10^{-5}$, $-6.8.10^{-5}$, $-7.1.10^{-5}$, $-7.3.10^{-5}$ volt.

Ces valeurs successives de la force électromotrice de filtration dépendent de la manière dont a été lavé le tube et du liquide qu'on y a fait passer avant les expériences. J'ai observé en particulier qu'on arrive assez vite, en une douzaine d'heures, à une valeur très voisine de la valeur limite, lorsque le tube a été lavé avec une solution plus concentrée que la solution en expérience. Cette valeur limite est atteinte au contraire au bout de plusieurs jours, si le lavage a été fait avec une solution plus étendue. Dans tous les cas, il est nécessaire de laisser se produire constamment dans le tube, même lorsqu'on ne fait pas de mesures, un écoulement du liquide, mais la grandeur de la différence de pression sous laquelle s'écoule le liquide entre deux expériences n'a pas d'influence notable.

PHYSIQUE. — Sur un procédé de soudure du platine au quartz. Note de M. G. Berlemont, présentée par M. d'Arsonval.

La soudure d'un corps conducteur de courant au quartz offre un très grand intérêt tant au point de vue scientifique qu'industriel, et la solution de ce problème fait depuis plusieurs années l'objet de recherches suivies en France, en Allemagne et en Angleterre.

Les applications de ce procédé sont en effet nombreuses pour la production de l'arc à vapeur de mercure dans le quartz utilisé pour les mesures spectroscopiques, la lumière ultraviolette ou pour la stérilisation, l'emploi médical, la construction des tubes à gaz raréfié en quartz, l'étude des gaz lumineux à haute intensité.

Il m'a donc paru intéressant de chercher un procédé permettant la soudure du platine au quartz; or, la difficulté de ce travail consistait en ce fait, que le quartz ne fond que vers 1800° et a un coefficient de dilatation très faible, tandis que tous les métaux ont un coefficient de dilatation très supérieur tout en fondant à une température inférieure au quartz.

Après de nombreux essais de soudure directe d'abord, ensuite de soudure par intermédiaire (verres différents, émaux composés, oxydes, dépôts électrolytiques, etc.), mes essais se sont de nouveau reportés sur la soudure directe, par un alliage de platine et d'iridium fondu sous deux états différents dans le quartz, et, par un tour de main de pratique, j'ai pu enfin obtenir des soudures étanches, résistant aux changements de températures très élevées, permettant ainsi de construire en quartz tous les tubes nécessitant des électrodes soudées.

Les différents modèles construits après de nombreux essais résistent à des courants pouvant varier entre 1 et 15 ampères et fonctionnent d'une façon très régulière.

PHYSIQUE PARTICULAIRE. — L'écartement des particules dans le mouvement brownien. Phénomène des bords. Note (¹) de M. Samuel Lifchitz, présentée par M. Dastre.

Dans chacune de nos dernières recherches (2), nous observions l'écartement de particules de fumée en introduisant cette dernière dans le condensateur ultramicroscopique de Leitz (3).

L'ouverture de ce condensateur était toujours couverte par une plaque de verre percée d'un trou carré au milieu. Le foyer du condensateur est au centre, 1^{mm}, 5 au-dessous de la surface de son ouverture.

C'est à ce point central que l'écartement était observé.

(2) Comptes rendus, mars et avril 1912.

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 22 avril 1912.

⁽³⁾ Condensateur ultramicroscopique pour les gaz, ancien modèle 1909.

Mais un condensateur couvert est en même temps un résonnateur de très petites dimensions et il fallait s'attendre à obtenir quelque phénomène acoustique.

Dans ce but, nous avons étudié les mouvements des particules, non seulement au point central, mais aussi sur les bords et dans toutes autres directions. Ainsi, nous avons trouvé un phénomène que nous appellerons phénomène des bords.

Au moment où l'étincelle éclate, on voit les particules sur la surface de l'ouverture du condensateur se mouvoir perpendiculairement aux extrémités des bords. Elles se meuvent, en général, dans un seul sens : de l'intérieur à l'extérieur, avec une vitesse moyenne.

Les traces de toutes les particules, dans le cas où le bord est une droite, sont parallèles. Ce phénomène est assez lent, puisque l'œil aperçoit nettement le mouvement d'une particule, tandis qu'il ne peut suivre l'écartement, qui est toujours un phénomène brusque.

En augmentant la longueur de l'étincelle, on prolonge en même temps les trajectoires parcourues par les particules.

Ainsi dans le cas où le trou est petit (de $\mathbf{1}^{mm}$ à $\mathbf{2}^{mm}$) les particules peuvent être projetées jusqu'au centre du trou.

Enfin, on remarque que les particules du foyer se meuvent aussi perpendiculairement à la surface d'ouverture toujours à l'extérieur.

Le phénomène se comporte comme s'il y avait dilatation de l'air au milieu du trou.

Tous les sons autour de l'ultramicroscope : le bruit de l'interrupteur de Wenelt, le son du diapason, le chant, le sifflet produisent le même effet.

Mais le choc explosif provoque en même temps l'écartement de particules. Dans nos études du phénomène des bords, nous faisions usage d'une

Dans nos études du phenomene des bords, nous faisions usage d'un étincelle de la décharge d'un condensateur et nous distinguions trois moments:

1° Le commencement du phénomène des bords où nous notons la longueur de l'étincelle qui commence à projeter les particules des bords.

2° Le commencement de l'écartement des particules, où nous notons, en augmentant la longueur de l'étincelle, le moment de l'apparition de l'écartement au foyer du condensateur.

3° Le commencement du mouvement d'ensemble. Nous l'observons toujours au foyer de condensateur. C'est le moment où le phénomène des bords en croissant emmène les couches d'air plus profondes et atteint le foyer.

Voici les résultats expérimentaux :

La décharge du condensateur $C = 2,22.10^{-8}$ farad et self-induction L = 90 (C.G.S.) donnait le nombre des oscillations acoustiques $N_{\alpha} = 6.860.000$.

La distance entre l'étincelle et l'ultramicroscope était toujours égale à 51 cm, 5.

Longueur de l'étincelle pour obtenir le commencement :

	1			
Longueur	1.			3.
de chaque côté	Du phénomène	2.]	Du mouvement
du trou carré.	des bords.	De l'écartement.		d'ensemble.
mm	mm	mm	mm	
I	0,4	1,5	1,5	Le mouvement
2	0,9	$^{1}2,25$	$_2,5$	du foyer, au centre,
3	2,25	5	6	du trou.
4	3,5	7	11	Le mouvement dirigé
6	4	9	22	vers l'étincelle

On voit ainsi que le phénomène des bords devient de plus en plus sensible à mesure que le trou devient plus petit. Et, d'autre part, pour observer l'écartement, il faut toujours profiter des trous les plus grands pour que le phénomène des bords ne se mêle pas.

Les expériences ont été faites pour examiner l'influence sur le phénomène des bords : 1° des nombres d'oscillations sonores; 2° de la longueur de l'étincelle; 3° de la valeur de capacité.

Résultats. — 1° Le phénomène est d'autant plus grand que le nombre des oscillations est plus grand;

2º Il croît avec la longueur de l'étincelle et d'autant plus vite que l'étincelle devient plus grande;

3º Il croît évidemment avec capacité.

On voit ainsi qu'il s'agit toujours du premier choc explosif. C'est-à-dire que les ondes sonores provoquées par l'étincelle restent dans nos conditions toujours plus faibles que le choc explosif et ajoutent seulement leur effet.

Conclusion. — Dans l'ouverture d'un résonateur se produit le mouvement d'air dirigé vers le milieu de l'ouverture.

En employant un trou très petit on peut profiter de ce phénomène pour construire un indicateur ultramicroscopique pour les ondes sonores très courtes.

L'écartement des particules produit par des chocs très rapides peut être séparé du phénomène des bords en employant les trous assez grands.

ÉLECTRICITÉ. — Sur les rayons cathodiques à faible vitesse produits par les lampes à incandescence. Note de M. L. Houllevigue, présentée par M. E. Bouty.

J'ai montré, dans deux Communications antérieures (¹), qu'on pouvait observer des effets de rayonnement cathodique visibles à l'aide du dispositif suivant : l'ampoule d'une lampe à incandescence à filament de charbon communique avec un récipient en cristal, de o¹, 5 à 1¹ de capacité, par un tube, également en cristal, qui contient intérieurement un cylindre métallique creux, maintenu à un potentiel positif par rapport au potentiel moyen du filament. Dans ces conditions, et en faisant dans l'appareil un vide qui n'y laisse subsister que la vapeur de mercure, il se produit dans le récipient une lueur diffuse, sur laquelle tranche, par son éclat plus vif, un pinceau bien délimité qui pénètre dans le récipient suivant l'axe du cylindre creux; ce pinceau, très déviable à l'aimant, définit la trajectoire d'électrons émanés du filament de carbone et dirigés par le champ électrique.

I. Il m'a paru nécessaire de vérifier, plus rigoureusement que je ne l'avais fait jusqu'ici, que ce pinceau obéit aux lois de l'électromagnétisme. A cet effet, pour mieux définir le potentiel moyen du filament incandescent, j'ai d'abord remplacé les lampes de 50 volts par des lampes de 20 volts, consommant 100 watts, construites spécialement; j'ai de plus ovalisé l'extrémité du cylindre métallique, à son entrée dans le récipient; dans ces conditions, et en réglant convenablement les différences de potentiel, on parvient à un état, d'ailleurs un peu instable, où la lueur a presque entièrement disparu du récipient et où le pinceau se dessine seul, avec un diamètre voisin de 3^{mm} et une longueur de 15^{cm} à 18^{cm}.

L'appareil est placé dans un champ magnétique uniforme, perpendiculaire au pinceau lumineux, obtenu à l'aide de deux bobines de 1^m de diamètre, dont les plans parallèles sont distants de 0^m, 50; chacune de ces bobines contient 20 spires et le champ \mathcal{K} , obtenu au centre, est donné en fonction du courant magnétisant par la relation $\mathcal{H} = 0,3596 \times I$ ampères; on reconnaît, avec un magnétomètre, qu'il ne varie pas de plus de $\frac{4}{10}$ de sa valeur dans l'espace traversé par le pinceau cathodique. Enfin, l'axe commun des deux bobines est horizontal et parallèle à la direction de la com-

⁽¹⁾ Comptes rendus, 8 mai 1911, p. 1240, et 26 juin 1911, p. 1846.

C. R., 1912, 1° Semestre. (T. 154, N° 19.)

posante horizontale X du magnétisme terrestre, dont la grandeur, mesurée sur place,

est X = 0.22 (1).

L'appareil étant ainsi établi, on règle le voltage L aux bornes du filament (on verra tout à l'heure l'importance de ce réglage) et la différence U entre le potentiel du cylindre métallique et le potentiel moyen du filament, de façon à obtenir un pinceau bien défini dans un récipient obscur, et l'on photographie le pinceau pour différentes valeurs de \mathcal{H} ; ces photographies sont ensuite ramenées, par agrandissement, aux vraies dimensions et l'on détermine graphiquement le rayon de courbure R correspondant.

Voici les résultats obtenus, avec L = 20,6 volts; U = 109,7 volts :

I ampères	2,75	5,5	6,7
$\mathcal{R} = 0.3596 \times 1$	0,99	1,98	2,41
Fe X	0,77	1,76	2,19
R cm	38,5	17,2	13,3
$R (\mathcal{H} - X)$	29,6	30,2	29,1
Moyenne de R (36 X)		29,6	

La constance du produit R ($\mathcal{R} - X$) est donc vérifiée à 4 pour 100 près, c'est-à-dire dans les limites de précision qu'on peut espérer; il est donc établi que le pinceau étudié obéit aux lois de l'électromagnétisme; c'est un pinceau cathodique.

En prenant pour $\frac{e}{m}$ la valeur classique 1.86×10^7 et en partant de la valeur moyenne trouvée pour R (30 - X), on peut alors calculer la vitesse des électrons qui forment ce pinceau; on trouve ainsi

$$U_1 = R(36 - X) \times \frac{e}{m} = 55,056 \times 10^7 = 5505 \text{ km} \cdot \text{s}.$$

Si l'on cherche à évaluer cette vitesse d'après la chute de potentiel U, on obtient

$$U_2 = \sqrt{2U \times \frac{e}{m}} = 63,40 \times 10^7 = 6340 \text{ km}$$
:s.

L'écart entre U_4 et U_2 est sensible, mais beaucoup moins que dans mes déterminations antérieures ($U_4 = 2600 \text{ km} \cdot \text{s}$; $U_2 = 8100 \text{ km} \cdot \text{s}$).

D'ailleurs, il ne faut pas perdre de vue que la valeur U, est exacte et que

⁽¹⁾ X est obtenu très simplement en plaçant un magnétomètre au centre du système magnétisant et en mesurant l'intensité I pour laquelle l'aiguille aimantée se retourne bout pour bout et oscille avec la même période que sous l'action du magnétisme terrestre; si \mathcal{H} est alors le champ produit par les bobines, on a $\mathcal{H} = 2X$.

U₂ ne représente certainement pas la vitesse, à l'intérieur du récipient, des projectiles cathodiques; j'indiquerai pourquoi tout à l'heure.

II. J'ai insisté sur la nécessité de maintenir rigoureusement fixe le voltage L aux bornes du filament incandescent; on constate, en effet, qu'une augmentation très légère de L a pour effet d'accroître considérablement la courbure du pinceau cathodique dans un champ magnétique fixe. Voici, par exemple, les résultats obtenus en faisant U=41,5 volts et $\Re-X=1,22$ gauss:

Pour L=20,2 volts $R = 15^{cm}, 5$ L=21,8 volts $R = 9^{cm}, 6$

Il s'agit donc d'un effet considérable. On ne peut pas l'expliquer en admettant que les électrons émis par le charbon possèdent une vitesse initiale, décroissante quand la température s'élève, qui s'ajouterait à la vitesse U_2 créée par le champ électrique; dans ce cas, en effet, la vitesse réelle U_4 , mesurée par la courbure, serait supérieure à U_2 ; or, c'est justement le contraire qui a lieu.

On est donc conduit à admettre l'existence d'un champ électrique antagoniste qui ralentit la vitesse des électrons; ce champ, dont j'avais constaté l'existence dans l'espace occupé par la lueur, a été banni du récipient en même temps que cette lueur, comme le prouve la courbure parfaitement circulaire du pinceau dans mes nouvelles expériences; mais il doit subsister, comme la lueur elle-même, entre le filament de charbon et le cylindre métallique; et comme il est dû aux électrons, il est naturel qu'il augmente avec leur nombre, c'est-à-dire avec la température du filament.

III. Je signalerai, en terminant, que j'ai pu observer très nettement la fluorescence du cristal qui forme les parois du récipient, dans les régions où ce cristal est en contact avec la lueur diffuse; au contraire, le pinceau cathodique lui-même est hors d'état de produire la fluorescence, bien que la vitesse des électrons qui le forment soit probablement plus grande que celle des électrons incoordonnés de la lueur.

OPTIQUE. — Sur la largeur des raies spectrales et la production d'interférences à grande différence de marche. Note de MM. Ch. Fabry et H. Buissox, présentée par M. Villard.

Les lignes d'émission d'un gaz occupent toujours, dans le spectre, une largeur finie; chacune d'elles doit être considérée comme un petit morceau de spectre continu, qui ne peut être complètement défini que par sa courbe de répartition de l'énergie en fonction de la longueur d'onde.

Cette largeur finie des raies a été rattachée par Lord Rayleigh à la théorie cinétique des gaz : chacune des particules lumineuses serait le siège d'un phénomène périodique très régulier et extrêmement peu amorti, qui produirait, si toutes étaient immobiles, une raie presque rigoureusement monochromatique; mais, conformément à la théorie cinétique, ces particules sont en mouvement avec des vitesses irrégulièrement dirigées dans tous les sens. D'après le principe de Döppler-Fizeau, la longueur d'onde émise par chacune des particules est modifiée. Il en résulte, pour la radiation provenant de l'ensemble, une raie de largeur finie, largeur que la théorie permet de calculer.

On voit immédiatement que la raie doit être d'autant plus large que le mouvement d'agitation est plus rapide, c'est-à-dire la température plus élevée et la particule lumineuse plus légère. Le calcul complet, qui a été fait par Schönrock, conduit au résultat suivant : la largeur de la raie est donnée par la formule

$$\Delta = 0.82 \times 10^{-6} \times \lambda \sqrt{\frac{\mathrm{T}}{m}},$$

dans laquelle λ est la longueur d'onde de la raie et Δ sa largeur, ces deux quantités étant exprimées avec la même unité, d'ailleurs quelconque; T la température absolue, m la masse des particules lumineuses rapportée au système ordinaire des masses atomiques.

Dans la plupart des cas, la largeur ainsi calculée est beaucoup trop faible pour se manifester avec les spectroscopes à prismes ou à réseaux. Par interférences, ces largeurs de raies peuvent être mesurées en cherchant la limite jusqu'à laquelle les interférences sont observables : si N est le numéro d'ordre correspondant à la limite de visibilité des franges, on a $\Delta = \frac{\lambda}{N}$.

La limite prévue par la théorie cinétique est par suite

(1)
$$N = 1,22 \times 10^6 \sqrt{\frac{m}{T}}.$$

Ces résultats ne sont valables qu'aux faibles pressions, où les chocs reçus par les particules sont relativement peu fréquents. Si le libre parcours moyen des particules n'est pas notablement plus grand que la longueur d'onde, les chocs produisent un élargissement Δ_i qui est lié à l'élargissement Δ dû aux vitesses par la relation $\frac{\Delta_i}{\Delta} = 0.6 \frac{\lambda}{L}$, en désignant par L le libre parcours moyen. Dans le cas des tubes de Geissler, où la pression est de l'ordre du millimètre, le libre parcours L est voisin de 100 $^{\mu}$, et le rapport $\frac{\lambda}{L}$ est très petit; l'effet des chocs est par suite négligeable.

La formule (1) a reçu une vérification intéressante par les expériences de Michelson sur les largeurs de raies émises par les vapeurs métalliques à faible pression et à des températures peu élevées. Elle conduit à des résultats conformes à l'expérience en prenant pour m la masse atomique du métal et pour T la température de l'étuve où se trouve le tube. Par exemple, dans le cas du mercure, en faisant m=200 et $T=400^\circ$, la formule donne N=860000; l'expérience (1) donne 770000.

Nous avons étudié les gaz rares de l'atmosphère, dans le double but de vérifier la théorie et de perfectionner les sources de lumière monochromatique. Ces gaz donnent des spectres intenses, pas trop compliqués, et ils restent gazeux, même à des températures basses.

Pour mesurer la largeur des diverses raies, nous produisons avec chacune d'elles des interférences entre deux surfaces argentées, planes et parallèles, dont la distance peut s'élever jusqu'à plusieurs décimètres.

L'ordre d'interférence s'obtient en divisant par la longueur d'onde le double de la distance des surfaces. On fait croître cette distance jusqu'à ce que les franges cessent d'être visibles, ce qui donne l'ordre d'interférence limite N.

Nous avons employé des tubes à hélium, néon et krypton, rendus lumi-

⁽¹) Une interprétation inexacte de leurs expériences avait conduit Lummer et Gehrcke, en 1903, à attribuer une finesse beaucoup plus grande aux raies du mercure. Ce résultat, erroné comme ces auteurs l'ont implicitement reconnu, était dû aux imperfections de l'appareil interférentiel employé, dont la construction parfaite était très difficile.

neux par un courant alternatif. Dans une première série d'expériences, les tubes étaient placés dans un bain d'eau à la température du laboratoire. On a trouvé les numéros d'ordre limites suivants : hélium 144000 (raie 5876); néon 324000 (raie 5852); krypton 600000 (raie 5570). La formule donne, pour ces mêmes limites, les valeurs 144000, 321000 et.

507000. La concordance est parfaite.

D'autre part, la théorie indique que les raies doivent devenir plus fines à mesure que la température s'abaisse. C'est ce que nous avons vérifié dans une seconde série d'expériences où les tubes étaient plongés dans un bain d'air liquide. L'effet de ce refroidissement sur la largeur des raies est tout à fait remarquable : lorsque, le tube étant à la température ordinaire, on est arrivé à la limite d'interférence, on fait reparaître brillamment les franges en refroidissant le tube dans l'air liquide. Les nouvelles limites d'interférence sont alors, pour les trois gaz : 241000, 515000 et 950000.

D'après la théorie, les limites d'interférence, dans le cas d'un même gaz à deux températures différentes, doivent être entre elles comme la racine carrée du rapport inverse des températures absolues. Pour nos deux séries d'expériences, où les températures absolues sont environ 300° et 100°, le rapport devrait être 1,73. Les rapports trouvés expérimentalement sont, pour les trois gaz: 1,66, 1,60 et 1,58. Un léger excès de la température du gaz sur celle du bain expliquerait la petite différence entre le nombre théo-

rique et le résultat des mesures.

L'ensemble de ces résultats constitue une confirmation des principes de la théorie cinétique des gaz. La vérification porte sur les valeurs de la vitesse d'agitation, qui se manifeste d'une façon directe, en quelque sorte purement cinématique, tandis que dans beaucoup d'autres cas la vitesse d'agitation intervient sous forme dynamique (force vive ou quantité de mouvement). On est amené à admettre que la masse des particules lumineuses est du même ordre de grandeur que celle des atomes, et que la température du gaz lumineux est très peu différente de celle du milieu ambiant. La luminosité du gaz ne peut donc pas être attribuée à une température élevée.

L'ordre d'interférence 950000 que permet d'obtenir la raie 5570 du krypton à basse température correspond à une différence de marche de 53cm. C'est la plus grande différence de marche observée jusqu'ici dans les phénomènes d'interférence des ondes lumineuses. La largeur de la raie est seulement de 0,006 angström. On sait de quel intérêt est la production de raies très fines pour les applications métrologiques et l'étude d'un certain

nombre de phénomènes optiques. On peut espérer que les tubes à gaz rares fourniront des sources commodes de radiations remarquablement monochromatiques.

CHIMIE ANALYTIQUE. — Sur les erreurs systématiques des opérations chimiques faites pour la détermination des poids atomiques. Note de M. G.-D. Hinrichs, présentée par M. Georges Lemoine.

Quand on construit graphiquement les excès analytiques (¹) comme ordonnées (à grande échelle) sur les poids (weights) pris comme abscisses (à petite échelle), on reconnaît de suite la présence des erreurs systématiques, comme je l'ai montré maintes fois ici même depuis 1802.

Pour faire mieux sentir le peu de valeur qu'on doit attacher aux expériences faites sur l'azotate d'argent (Note du 22 janvier 1912, Comptes rendus, t. 154, p. 213), je présenterai ici les résultats décisifs des déterminations les plus exactes faites sur les poids atomiques de l'argent et de l'azote.

I. Pour l'argent, les dix déterminations finales de Richards et Wells (Carnegie Publication, n° 28, 1905, p. 65) sont représentées sur la figure ci-après, désignées chacune par son nombre de 1 à 10. Les moyennes de Wells sont marquées en a (1, 3, 9, 10) et en b (2, 4, 5, 7); leur moyenne genérale est marquée en G. Les deux déterminations (6, 8), faites par Richards lui-même, donnent c. Donc toutes les déterminations finales sont représentées par la droite ABT passant par G et c. En prenant le poids de 14^g, 4, on devra donc trouver e = 0 exactement, en maintenant exactement les mêmes procédés opératoires pour cette réaction n° 6.

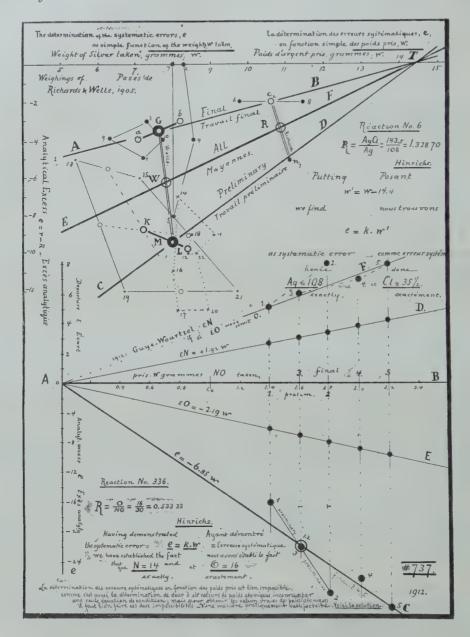
Les valeurs e étant ainsi démontrées être fonction des poids pris, on ne peut accepter aucun des points comme 1, 2 à 10, ou bien G ou c, parce que tous les points de la droite AGeBT sont également l'expression des expé-

⁽¹) L'expérience donne le rapport ρ de deux poids déterminés par le travail de laboratoire, par exemple ceux du chlorure d'argent et de l'argent. Ce rapport serait R avec les formules chimiques en prenant les poids atomiques absolus (c'est-à-dire en nombres ronds, tels que 108 et 35,5 pour Ag et Cl).

L'excès analytique e est la différence ($\rho - R$).

ε est l'écart entre le poids atomique trouvé par expérience et sa valeur absolue (c'est-à-dire en nombres ronds).

riences faites; mais c'est leur limite commune e = o qui est la vraie solu-



tion. Cette valeur donnera pour tous les écarts la valeur $\epsilon = 0$, c'est-à-dire Ag 108 et Cl 35,5 exactement.

De même, les expériences préliminaires (loc. cit., p. 61) donnent la

droite CMDT. Finalement ces deux droites ont pour résultante une droite passant par le même point T et entre AT et BT; la position précise dépend de la valeur relative des deux séries. Nous avons tiré la droite EFT par le milieu en prenant les treize expériences préliminaires égales aux dix finales; probablement on devrait la tirer plus près de la droite ABT, mais cela ne changerait point la conclusion.

II. La deuxième figure représente les meilleures déterminations du poids atomique de l'azote et de l'oxygène faites par M. Wourtzel sous la direction de M. Guye à Genève (Comptes rendus, t. 154, 1912, p. 116).

Les écarts, directement tirés des pesées (car les auteurs ne donnent pas le rapport analytique fondamental) montrent que les deux premières déterminations doivent être considérées comme préliminaires, donnant la moyenne (1,2) coïncidant avec 3. Ce point triple (1,2,3) et le point déterminé par le plus grand poids (5) donnent la droite AC passant par l'origine; le n° 4 ne s'écarte que très peu de cette droite.

Donc les excès analytiques e sont directement proportionnels aux poids pris, ce qui donne les écarts zéro, c'est-à-dire N=14 et O=16 exactement.

Voilà, comme on dit en mathématiques, jugée par la réduction ad absurdum la méthode de l'école dominante, consistant à accepter une de ces moyennes comme poids atomique. Chimiquement, cette école a imposé ses propres erreurs systématiques pendant tout le dernier demi-siècle aux chimistes du monde entier pour la réduction des travaux de laboratoire.

CHIMIE ANALYTIQUE. — Sur la séparation du fer et du titane. Note (†) de M. F. Bourion, présentée par M. A. Haller.

La séparation quantitative du fer et du titane offre un grand intérêt; car, en dehors de certaines opérations de la voie humide, on la rencontre dans l'analyse de minéraux, tels que l'ilménite, le rutile, etc.

Les méthodes de la voie humide sont longues et peu satisfaisantes.

Friedel et Guérin (2) ont indiqué une méthode par voie sèche, donnant des résultats exacts; en faisant agir un mélange de chlore et de gaz chlorhydrique sur le mélange des deux oxydes titanique et de fer, chauffés à haute

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 29 avril 1912.

⁽²⁾ FRIEDEL et GUÉRIN, Ann. de Chim. et de Phys., 5° série, t. VIII, 1876, p. 45-50.

C. R., 1912, 1° Semestre. (T. 154, N° 19.)

température, l'oxyde de fer se sépare à l'état de perchlorure Fe Cl³ volatil de l'acide titanique maltéré. Mais cette méthode exige le réglage de deux appareils, et une température élevée.

J'ai pensé qu'on pourrait utiliser avec avantage les propriétés chloru-

rantes du chlorure de soufre pour résoudre ce problème analytique.

A la vérité, bien que l'acide titanique résiste plus que l'oxyde ferrique à l'action du mélange de chlore et de bichlorure de soufre, la vitesse et la température d'attaque des deux oxydes sont si voisines que je n'ai pas réussi à les séparer par ce réactif.

Je n'ai pas réussi non plus cette séparation par l'emploi d'un courant d'oxygène, entraînant des vapeurs de chlorure de soufre : s'il y a beaucoup d'oxygène dans le mélange, l'oxyde ferrique s'attaque très incomplètement; s'il y a peu d'oxygène, le titane est entraîné en même temps que le fer.

J'ai également essayé, sans succès, d'utiliser dans le même but le chlorure de sulfuryle SO²Cl² ou son mélange avec le chlore; l'oxyde ferrique et l'acide titanique ne sont que faiblement attaqués par ce réactif; on voit par là qu'on ne peut fonder sur l'emploi du chlorure de sulfuryle une méthode de transformation des oxydes en chlorures, puisque l'oxyde ferrique est un des composés oxygénés les plus faciles à chlorurer.

J'ai alors obtenu de bons résultats en utilisant le mélange de gaz chlorhydrique et de protochlorure de soufre S²Cl²; car si la quantité de chlorure de soufre entraînée est suffisamment faible, l'oxyde de fer est transformé en chlorure volatil et l'acide titanique n'est pas attaqué. Aussi

importe-t-il d'opérer dans des conditions précises :

1º A 200º, température à laquelle commence l'attaque de l'oxyde ferrique et jusqu'à 400º, le courant de gaz chlorhydrique ne doit pas dépasser 75 bulles par minute, et à la température de 700º-750º, à laquelle on achève l'opération, cette vitesse ne doit plus être que de 40 bulles.

2º A cause des grandes variations de tension de vapeur du chlorure de soufre avec la température, ce liquide doit être à une température bien déterminée; je l'ai porté à o°; la dimension du récipient qui le contient, rapportées à la quantité de réactif

utilisé, doit être également fixée.

Le gaz chlorhydrique desséché arrive dans un ballon d'une contenance de 160cm³ à 170cm³ entouré de glace et dans le fond duquel on a placé 2cm³ environ de protochlorure de soufre; l'extrémité du tube qui amène le gaz chlorhydrique dans le ballon est à une distance de 4mm à 10mm de la surface du liquide; ce ballon est en relation avec un tube de verre d'Iéna chauffé sur une grille à analyse et contenant le mélange des deux oxydes, placé dans une nacelle de porcelaine; à la suite on a disposé un tube de Will et Warentrapp contenant de l'eau; de là un double avantage sur la méthode

de Friedel et Guérin : simplification d'appareil et abaissement de la température d'attaque.

J'ai pu faire ainsi la séparation pour des mélanges en toutes proportions des deux oxydes (teneur en TiO², comprise entre 1,5 et 80 pour 100 environ) dans des mélanges obtenus en les précipitant ensemble par l'ammoniaque dans le mélange de solutions de titres connus de sulfates titanique et ferrique.

Le mélange des oxydes, calciné au bunsen, est pulvérisé pour être expérimenté. La prise doit subir la correction qui correspond à la dissolution dans la poudre de l'air et de la vapeur d'eau, en déterminant sa perte au feu (voisine de 1 pour 100). La masse analysée est comprise entre 3^{dg} et 4^{dg}, sauf pour les mélanges à haute teneur en fer dont on prend environ 5^{dg}.

La durée d'une opération est variable : rapide, pour les mélanges riches en acide titanique (2 heures 30 minutes à 3 heures), elle est plus lente pour les mélanges riches en fer; elle dépasse rarement 4 heures.

Au refroidissement, quand le tube est presque froid, on chasse le gaz chlorhydrique par un courant d'air sec et l'on détermine le poids d'acide titanique en pesant la nacelle; sa tare doit être reprise, car elle a pu être faiblement attaquée.

On dose le fer en le précipitant par l'ammoniaque dans les eaux du laveur absorbant auxquelles on a ajouté l'eau de lavage du tube, après avoir préalablement oxydé par l'acide nitrique; car à température élevée, il se forme parfois du chlorure ferreux par suite de l'action réductrice du chlorure de soufre; il arrive même que le chlorure ferreux se transforme en oxyde salin Fe³O' sous l'action de la vapeur d'eau formée; on le dissout dans l'acide chlorhydrique chaud, additionné de quelques cristaux d'iodure de potassium.

Le résidu d'acide titanique est blanc, ou coloré superficiellement en jaune ou en jaune rouge; j'ai constaté qu'il ne contenait pas de fer, en le reprenant par l'acide chlorhydrique chaud, et que le distillat ne renfermait pas de titane par la réaction si sensible de l'eau oxygénée.

J'ai pu de même faire l'analyse d'un fer titané en 2 heures 30 minutes en opérant sur os, 39. J'ai obtenu :

TiO2 pour 100	51,70
FeO pour 100	48,30
	100,00

J'ai constaté d'ailleurs que le gaz chlorhydrique sec attaque l'oxyde de fer dans le mélange des deux oxydes, dans des conditions de température voisines de celles observées avec le mélange précédent; mais l'attaque est beaucoup plus lente. En particulier, en opérant avec le mélange 4, après 6 heures 35 minutes, le résidu était de 4,35 pour 100 au lieu de 3,25 parce qu'il restait du fer, alors qu'il n'a fallu que 3 heures 20 minutes avec le mélange de gaz chlorhydrique et de chlorure de soufre, avec une masse plus grande d'oxydes.

Je me propose d'appliquer cette méthode à la séparation de l'oxyde ferrique avec l'alumine et l'oxyde chromique.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur un perazoture de carbone. Note de M. G. Darzens, présentée par M. Haller.

Toutes les combinaisons binaires de carbone et d'azote actuellement connues contiennent, dans leur molécule, plusieurs atomes de carbone qui échangent partiellement leurs valences. C'est ainsi que le cyanogène et que le sous-azoture de carbone, découverts tout dernièrement par MM. Moureu et Bongrand (¹) doivent être représentés par les formules de constitution

$$N \equiv C - C \equiv N$$
 et $N \equiv C - C \equiv C - C \equiv N$.

Ce sont donc, en réalité, de véritables dérivés organiques caractérisés par des chaînes de carbone.

Je me suis proposé de rechercher s'il était possible de préparer un véritable azoture de carbone, c'est-à-dire un composé ne contenant que du carbone et de l'azote, et où le carbone ne serait uniquement uni à de l'azote par toutes ses valences.

J'ai été ainsi amené à tenter la préparation de l'azothydrate de cyanogène dont la formule de constitution doit répondre à l'un des schémas

$$N \equiv C - N \begin{cases} N \\ \parallel \\ N \end{cases}$$
 où $N \equiv C - N \equiv N \equiv N$,

suivant qu'on adopte pour l'acide azothydrique la formule cyclique de Curtius ou la formule à chaîne longue proposée dernièrement (²) et qui, dans les deux cas, est un véritable azoture de carbone, le perazoture de carbone CN⁴.

J'ai pu réaliser cette préparation; elle est simple et le perazoture ainsi obtenu présente, comme on va le voir, un ensemble de propriétés remarquables.

Dans une solution bien refroidie de 3^g , 2^5 ($\frac{4}{2^0}$ de molécule) d'azothydrate de sodium et de 1^{5g} d'eau on ajoute lentement et en plusieurs fois 5^g , 3 de bromure de cyanogène pur et fraîchement préparé. Le bromure ne tarde pas à se dissoudre en dégageant

(1) Moureu et Bongrand, Comptes rendus, t. 150, 1910, p. 224.

⁽²⁾ Angelo Angeli, R. A. L., t. XX, p. 626, et J. Thiele, B., t. XLIV, p. 2522.

une faible quantité de chaleur et en réagissant suivant l'équation

$$N^3 Na + Br CN = Na Br + N^3 - C \equiv N.$$

Au bout de quelques heures, le mélange est devenu homogène; on l'épuise soigneusement à l'éther et les solutions éthérées, après avoir été séchées sur SO⁴Na², sont évaporées dans un courant d'air sec à la température ordinaire. Le perazoture reste dans la capsule sous la forme d'un liquide incolore qui ne tarde pas à cristalliser, surtout si l'on favorise le départ des dernières traces d'éther par un séjour dans le vide au-dessus de SO⁴H².

Ainsi préparé, le perazoture de carbone est un corps cristallisé en aiguilles incolores, sans odeur, fondant à 35°, 5-36°. Soluble dans l'eau, il se dissout en toute proportion dans l'alcool, l'éther, la benzine et la plupart des solvants organiques; il est moins soluble dans la ligroïne légère qui peut le précipiter de sa solution benzénique.

Maintenu à quelques degrés au-dessus du point de fusion, le perazoture de carbone peut être sublimé dans le vide de la trompe à mercure; dès la température de 70° il commence à se décomposer en émettant des vapeurs; entre 170° et 180° il détone avec une extrême violence. Le perazoture de carbone est d'ailleurs extrêmement sensible aux chocs; il ne doit être manié qu'avec beaucoup de précautions et il est prudent de n'en préparer que de petites quantités.

Très pur, le perazoture de carbone peut être conservé longtemps; mais souvent, surtout si le produit renferme des traces de brome, on observe une polymérisation qui le transforme en un polymère insoluble dans l'éther. Ce dérivé, comparable au paracyanogène, est beaucoup plus stable et ne détone plus au choc.

Les solutions aqueuses de perazoture ne tardent pas à s'altérer par suite d'une hydrolyse qui transforme successivement ce corps en acide azidear-bonique, puis en acide azothydrique et carbonique

J'ai pu analyser le perazoture de carbonc en dosant l'azote par la méthode de Dumas; le corps renfermant 82,3 pour 100 d'azote, il a suffi d'opérer sur 0g,06 de substance préalablement dilués dans une grande quantité de

⁽¹⁾ L'amide et l'éther de l'acide N°CO2H ont été préparés par une toute autre voie par Curtius et ses élèves. Ces savants ont constaté que l'acide était instable et se décomposait de suite en acide carbonique et N°3H.

sable. Quant au dosage du carbone, étant donnée sa faible teneur, il n'a pu être déterminé que par une combustion dans la bombe de MM. Berthelot et Vieille afin de pouvoir opérer sans danger, sur près de o^g, 50 de substance. Les chiffres de ces analyses ne laissent aucun doute sur l'exactitude de la formule.

Étant donné le peu de stabilité de ce nouveau composé et sa constitution toute spéciale, j'ai cru devoir en faire l'étude thermochimique et déterminer sa chaleur de formation par la méthode de la bombe calorimétrique.

Une première expérience, faite avec 15,605 de substance, donna une explosion tellement violente que la capsule en platine servant à supporter la substance au milieu de la bombe fut réduite en plus de 50 morceaux. La percussion détermina un desserrage de l'écrou de fermeture et il se déclara une fuite importante. Malgré cet accident, la chaleur de décomposition fut estimée à près de 85^{cal}, 2.

Une deuxième expérience fut faite avec og, 3964 de perazoture de carbone dilués dans og, 4126 d'alcool amylique; l'explosion, également très violente, détériora fortement la capsule de platine. La chaleur de formation fut trouyée de — 92^{cal}, 6.

Enfin une troisième mesure, faite avec o^g,4956 de polymère dilués dans o^g,6170 d'alcool amylique, donna pour la chaleur de formation de ce polymère — 82^{cal},2; dans cette dernière expérience, la capsule de platine fut également détériorée.

On peut conclure de ces expériences que le perazoture de carbone est le plus endothermique des corps connus et qu'on a approximativement

$$C(\text{solide}) + 2N^2 + 92^{\text{Cal}}, 6 = CN^4(\text{solide}),$$

 $CN^4(\text{solide}) = CN^4(\text{polymère}) + 10^{\text{Cal}}, 4.$

La nécessité de remplacer à chaque fois la capsule en platine et la détérioration progressive de l'émaillage de la bombe ne m'ont pas permis de poursuivre plus loin ces déterminations.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur les oxychlorures de zirconium. Note (') de M. Ed. Chauvenet, présentée par M. H. Le Chatelier.

J'ai étudié récemment les hydrates du chlorure de zirconyle, et j'ai indiqué qu'il m'a été impossible d'isoler la combinaison anhydre ZrOCl²

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 29 avril 1912.

(du moins en partant de l'un de ses hydrates). Outre ces dérivés, on a signalé l'existence d'autres composés oxychlorés du zirconium, tout à fait différents de ceux-là, tels que ZrCl⁴, 2ZrO² (⁴), ZrCl⁴, 3ZrO² (²) et 3ZrCl⁴, ZrO² (³).

Les formules de constitution des trois combinaisons précédentes laissent penser que ces produits résultent de l'union du chlorure de zirconium avec la zircone. Or, s'il en était ainsi, on ne saurait expliquer ni les différents modes de décomposition des hydrates du chlorure de zirconyle, ni certains faits que je vais exposer un peu plus bas. C'est pourquoi, après avoir essayé de reproduire ces dérivés et d'en compléter la série, j'ai cherché à attribuer à ce type de combinaison une constitution mieux conforme à l'interprétation des faits expérimentaux.

La combinaison d'Hermann n'existe pas; j'ai vérifié en effet que ni l'action de la chaleur, ni celle des alcalis ne transforment l'oxychlorure de zirconium en ZrCl⁴, 2ZrO².

Quant à l'oxychlorure de Troost et Hautefeuille, je n'ai pu le reproduire. Je ne parlerai donc pas de ces ceux oxychlorures dont l'existence est négative pour l'un et douteuse pour l'autre.

Au contraire, la combinaison d'Endemann Zr⁴O⁶Cl⁴ peut être reproduite à volonté, à la condition cependant de modifier les indications décrites par cet auteur; en effet, le produit précipité par l'éther et desséché à l'air sec est hydraté, il retient 3^{mol} d'eau et l'analyse lui attribue la composition Zr⁴O⁶Cl⁴, 6H²O ou 2 [Zr²O³Cl², 3H²O]; il ne devient anhydre qu'en le soumettant à l'action de la chaleur.

J'ai obtenu un oxychlorure hydraté de composition identique à celui du précédent, en chauffant à r'50° ZrOCl², 2 H²O dans un courant de gaz chlorhydrique, selon la réaction

$$_{2} \operatorname{Zr} O \operatorname{Cl}^{2}, _{2} \operatorname{H}^{2} O = _{2} \operatorname{H} \operatorname{Cl} + \operatorname{Zr} O \operatorname{Cl}^{2}, \operatorname{Zr} O^{2}, _{3} \operatorname{H}^{2} O.$$

A une température plus élevée (230°) cet hydrate, perdant ses 3^{mol} d'eau, donne naissance à l'oxychlorure d'Endemann, auquel (pour les raisons que je vais développer dans la suite) il convient de donner la constitution ZrOCl², ZrO². Cette combinaison résiste à l'action de la chaleur jusqu'au rouge; mais à partir de 600°, elle se scinde en ZrCl²

⁽¹⁾ HERMANN, Jahr., 1886, p. 189 à 191.

⁽³⁾ ENDEMANN, J. prak. Chem., t. II, XI, 1875, pt 219.

⁽³⁾ Comptes rendus, t. 73, 1896, p. 563.

volatil et ZrO2 qui reste dans la nacelle

$$_{2}$$
Zr O Cl², Zr O² = Zr Cl⁴ + 3 Zr O².

L'eau décompose ZrOCl², ZrO², 3H²O, tandis qu'elle est sans action sur ZrOCl², ZrO²; l'acide chlorhydrique étendu dissout facilement l'une et l'autre de ces deux combinaisons.

Il reste enfin à justifier que la constitution que j'attribue à ces dérivés est bien celle qui leur convient : d'une part l'eau dissocie l'oxychorure hydraté $Zr^2O^3Cl^2$, $3H^2O$ en une partie soluble ($ZrOCl^2$ ou bien $ZrCl^4$) et en ZrO^2 insoluble; sachant que $ZrCl^4$, $3ZrO^2$, $6H^2O$ contient 51, 92 pour 100 de zircone, tandis que $2[ZrOCl^2, ZrO^2, 3H^2O]$ n'en renferme que 34, 65 pour 100, il sera facile d'assigner à cette combinaison l'une ou l'autre des deux constitutions possibles; or j'ai trouvé expérimentalement un résidu de ZrO^2 égal à 33, 63 pour 100 (¹) du poids de substance projetée dans l'eau.

D'autre part, nous avons déterminé, M. Boll (²) et moi, la conductivité moléculaire des dissolutions dix-millinormales de Zr Cl³, de Zr O Cl², 8 H²O et de Zr² O³ Cl², 3 H²O. Les résultats de nos mesures sont les suivants :

	Condu	activité mol.
Pour ZrCl ⁴		1801
$\operatorname{Zr}^2\operatorname{O}^3\operatorname{Cl}^2$, $\operatorname{3}\operatorname{H}^2\operatorname{O}\ldots\ldots\ldots$		717
$\operatorname{Zr} \operatorname{O} \operatorname{Gl}^2, \operatorname{8} \operatorname{H}^2 \operatorname{O} \dots$		

Il résulte que la conductivité de Zr²O³Cl², 3H²O est nettement différente de celle de ZrCl⁴; or, il en serait autrement si l'oxychlorure précédent provenait de l'union de ZrCl⁴ avec ZrO²; si cette combinaison avait en effet une telle constitution, sa conductivité devrait être *au moins égale* à celle de ZrCl⁴, tandis que l'expérience *montre le contraire*. J'ajouterai enfin que ZrCl⁴, s'hydrolysant très rapidement (³), il est inadmissible de concevoir une combinaison contenant du chlorure de zirconium associé avec de l'eau. Ces faits autorisent donc à attribuer à cet hydrate la constitution

⁽¹⁾ Ce nombre est un peu différent du nombre théorique parce que ZrO2 est un peu soluble dans ZrOCl2.

⁽²⁾ Je remercie cordialement M. Boll d'avoir mis à ma disposition la méthode électromagnétique qu'il emploie pour la mesure des conductivités (*Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 349) et d'avoir bien voulu m'aider dans ces expériences.

⁽³⁾ La vitesse de cette transformation ne nous a pas permis de suivre l'hydrolyse de Zr Cl⁴ et de vérifier l'ordre de la réaction.

d'un oxychlorure ZrOCl², ZrO², 3H²O et non celle d'un chlorure combiné à la zircone et à l'eau. En raisonnant par analogie, la formule du produit anhydre (lequel prend naissance par dessiccation du dérivé hydraté précédent) doit être ZrOCl², ZrO² et non ½ (ZrCl⁴, 3ZrO²).

En résumé le zirconium fournit deux séries de combinaisons oxychlorées: les unes sont les hydrates du chlorure de zirconyle ZrOCl² (lequel ne paraît pas devoir exister anhydre)

ZrOCl², 2H²O ZrOCl², 3,5H²O ZrOCl², 6H²O ZrOCl², 8H²O

les autres sont les hydrates de l'oxychlorure complexe ZrOCl², ZrO², lequel a pu être isolé:

 $Zr O Cl^2, Zr O^2$ $Zr O Cl^2, Zr O^2, H^2 O$ $Zr O Cl^2, Zr O^2, 3H^2 O$

Enfin l'action de la chaleur décompose ZrOCl², ZrO² en ZrCl⁴ volatil et ZrO² fixe, réaction qui permet de préparer le chlorure de zirconium au moyen d'un produit obtenu lui-même par voie humide.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la préparation des éthers αβ-dicétoniques. Note (1) de MM. A. Wahl et M. Doll, présentée par M. A. Haller.

La préparation de l'acétylglyoxylate d'éthyle (éther dicétobutyrique), qui constitue le premier terme d'une série de composés dicétoniques de la forme générale R-CO-CO-COOR', fut réalisée, il y a quelques années, par l'un de nous en collaboration avec L. Bouveault (2), après avoir fait l'objet de recherches infructueuses de la part de plusieurs savants étrangers (3).

Le procédé qui permet d'obtenir ce composé consiste dans l'oxydation du groupe CH^2 de l'éther acétylacétique par les vapeurs nitreuses en présence d'anhydride acétique; il fut appliqué depuis à l'éther benzoylacétique avec le même succès (*). Par suite de la difficulté que présente la préparation des éthers β -cétoniques qui constituent la matière première, nos connaissances sur cette nouvelle fonction sont restées limitées jusqu'ici à l'acétyl- et au benzoyl-glyoxylate d'éthyle. Nous nous sommes pro-

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 29 avril 1912.

⁽²⁾ Bouveault et Wahl, Comptes rendus, t. 138, 1904, p. 1121.

⁽³⁾ SACHS et WOLFF, D. chem. G., t. XXXVI, 1903, p. 3233. — WIELAUD et BLOCH, Ibid., t. XXXVII, 1904, p. 1530.

⁽⁴⁾ A. Wahl, Comptes rendus, t. 149, 1907, p. 218.

posé d'étendre la réaction des vapeurs nitreuses aux divers éthers acylacétiques, tant aliphatiques que cycliques. Dans la présente Note, nous ne nous occuperons que des premiers et en particulier des éthers propionyl-, butyryl- et heptylylacétiques.

Tous ces composés ont été obtenus en faisant réagir dans des conditions bien définies le sodium sur le mélange d'éther acétique et de ses homologues (1); dans le cas des dérivées à chaîne normale, seuls étudiés jusqu'ici, le rendement augmente quand on s'élève dans la série. Ainsi, tandis que le propionate d'éthyle ne fournit que 15 à 16 pour 100 de son poids de propionylacétate, le butyrate donne 30 à 35 pour 100 et l'heptylate jusqu'à 50 pour 100 de leur poids d'éther acylacétique correspondant.

La réaction des vapeurs nitreuses, dans les conditions habituelles, transforme ces éthers β -cétoniques en éthers $\alpha\beta$ -dicétoniques avec un rendement de 50 à 55 pour 100 du poids de la matière première :

$$R - CO - CH^2 - COOC^2H^5 \rightarrow R - CO - CO - COOC^2H^5$$
.

Les éthers $\alpha\beta$ -dicétoniques se présentent sous la forme de liquides mobiles jaune d'or à odeur agréable, bouillant sans décomposition dans le vide à une température voisine du point d'ébullition de l'éther β -cétonique primitif:

Propionylglyoxylate d'éthyle $CH^3 - CH^2 - CO - CO - COOC^2H^3$. Il bout à 77°-80° sous 10^{mm}; il est légèrement soluble dans l'eau. $D_0 = 1,142$.

Butyrylglyoxylate d'éthyle $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CO - CO - COOC^2H^5$. Bout à 83°-86° sous 10^{mm}, $D_0 = 1,104$.

Heptylylglyoxylate d'éthyle $CH^3 - (CH^2)^5 - CO - CO - CO C^2H^5$. Bout à 124° - 128° sous 10^{mn} ; il est insoluble dans l'eau. $D_0 = 1,021$.

Tous ces composés se décolorent au contact de l'eau et de l'alcool en s'échauffant plus ou moins, mais ni les hydrates ni les alcoolates n'ont pu être obtenus à l'état cristallisé. Ils se combinent avec les réactifs caractéristiques de la fonction cétonique, mais souvent ces combinaisons demeurent huileuses. Ainsi l'aniline et l'hydroxylamine donnent des huiles incristallisables.

Action des orthodiamines. — Les orthodiamines fournissent des dérivés quinoxaliques

$$\begin{array}{|c|c|} \hline & NH^2 \\ + \frac{1}{CO - COOR'} = & _2H^2O + \\ \hline & NH^2 \end{array}$$

⁽¹⁾ A. Wall, Comptes rendus, t. 152, 1911, p. 95.

ce qui démontre bien la présence, dans la molécule, de deux fonctions carbonyles voisines.

Le propionylglyoxylate donne l'éthyl-2-quinoxaline-carbonate d'éthyle-3 en aiguilles blanches (F. 64°); le dérivé correspondant du butyrylglyoxylate a déjà été décrit par l'un de nous; quant au dérivé de l'heptylylglyoxylate il ne cristallise pas. Mais si l'on remplace l'o-phénylène-diamine par la 1.2-naphtylène-diamine, on obtient l'hexyl-2-phénoquinoxaline-carbonate d'éthyle-3 (F. 64°-65°); le dérivé correspondant du butyrylglyoxylate (F. à 83°-84°).

Action de la semicarbazide. — Les éthers αβ-dicétoniques réagissent avec la semicarbazide en solution acéto-alcoolique pour donner des disemicarbazones blanches et cristallisées, peu solubles, et fondant avec décomposition. La disemicarbazone de l'éther propionylglyoxylique fond vers 235° (déc.), celle du butyrylgloxyoxylate fond vers 247° (déc.), celle de l'heptylylglyoxylate vers 230° (déc.).

Action de la phénylhydrazine. — Elle fournit toujours les phénylhydrazopyrazolones, résultant de la cyclisation des diphénylhydrazones formées dans une première phase :

La phénylhydrazo-4-phényl-1-éthyl-3-pyrazolone-5 forme des cristaux orangés (F. à 157°), la phénylhydrazo-4-phényl-1-propyl-3-pyrazolone-5 (F. à 133°-134°) et la phénylhydrazo-4-phényl-1-hexyl-3-pyrazolone-5 (F. à 100°-101°). La constitution de ces dérivés est confirmée par leur synthèse réalisée en combinant d'abord les éthers β-cétoniques au chlorure de diazonium et en faisant ensuite réagir la phénylhydrazine.

Action de l'hydrate d'hydrazine. — Quand on mélange l'éther αβ-dicétonique avec 1^{mol} ou 2^{mol} d'hydrate d'hydrazine en solution hydroalcoolique, le liquide se colore en violet de plus en plus intense; il se dégage des bulles gazeuses et de l'ammoniac et, finalement, il se dépose des cristaux rouges. Ceux-ci se dissolvent dans les alcalis avec une belle coloration violette; cette propriété ainsi que la composition centésimale correspondent à celles

d'acides rubazoniques de la forme

$$R - C_{|_{3}^{3}} CH - N = C_{|_{5}^{5}} C - R$$

$$N_{2}^{1} CO CO_{1}^{5} NH$$

Le seul terme connu est celui obtenu par Bouveault et Wahl à partir de l'acétylglyoxylate d'éthyle. L'acide diéthyl-3.3'-rubazonique obtenu à partir du propionylglyoxylate forme des cristaux rouges fondant à 235° (déc.), l'acide dipropyl-3.3'-rubazonique fond vers 260°.

En résumé, l'action des vapeurs nitreuses a permis de transformer jusqu'ici les éthers maloniques en éthers mésoxaliques, les éthers acétylpropionyl-butyryl- et heptylylacétiques en éthers $\alpha\beta$ -dicétoniques; cette réaction constitue donc un procédé assez général d'oxydation d'un groupement CH² négatif des composés aliphatiques en fonction carbonyle.

CHIMIE ORGANIQUE. — Nouveaux colorants dérivés de la phényloxyaniline.
Note de M. Alph. Mailhe, présentée par M. Ch. Moureu.

Dans une précédente Communication (¹) j'ai montré, avec M. Murat, que la nitration directe de l'oxyde de phényle pouvait être réalisée en milieu acétique et conduisait au dérivé mononitré para CºH⁵O.CºH⁴NO². J'ai essayé de préciser les conditions de cette nitration et j'ai trouvé que, pour obtenir un bon rendement en dérivé nitré, il est nécessaire de laisser s'échauffer la solution acétique qui a subi l'action de l'acide azotique fumant, jusqu'à ce qu'elle commence à dégager des vapeurs nitreuses. On verse ensuite rapidement le produit dans l'eau. Le dérivé nitré se sépare sous forme d'un liquide brun, qui est repris par l'éther. Après évaporation de ce dernier, on obtient une dose importante de nitrophényléther, sous forme de lamelles hexagonales jaunes fondant à 56°.

La réduction de ce composé par le fer et l'acide acétique fournit l'amine, C⁶H⁵OC⁶H⁴.NH², en aiguilles blanches, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fondant à 82°·

Cette amine fournit un chlorhydrate formé d'aiguilles blanches ayant un point de fusion de 222°, et dont le chloroplatinate jaune se décompose ayant

⁽¹⁾ A. MAILHE et MURAT, Comptes rendus, t. 154, p. 715.

de fondre. L'anilide C'H'O C'H'ANHCO CH's est en lamelles nacrées, qui fondent à 99°.

Cette amine ayant été isolée pour la première fois, j'ai essayé d'en préparer un certain nombre de matières colorantes azoïques. Son chlorhydrate se laisse diazoter aussi aisément que l'aniline, et le diazo obtenu peut être copulé avec les amines et les phénols aromatiques.

Le diazoïque C⁶H⁵O.C⁶H⁴N = NCl a été préparé en dissolvant 10^g de phényloxyaniline dans 30^g d'acide chlorhydrique et 400^{cm³}-500^{cm³} d'eau. Après addition de quelques morceaux de glace, on ajoute une solution de 10^g à 12^g de nitrite de soude dans 100^{cm³} d'eau. Le diazo formé donne ainsi une solution jaune.

En ajoutant ce diazo à une solution alcoolique d'aniline refroidie par de la glace, on obtient un liquide d'où l'on précipite, par addition d'eau, l'azoïque C⁶H⁵OC⁶H⁴N = NC⁶H⁴NH². Recristallisé dans l'alcool, il constitue des aiguilles jaunes fondant à 88°. Il forme, avec les acides, des sels rouges, que l'eau détruit en précipitant le colorant jaune.

Avec la diphénylamine, le diazo fournit des paillettes jaunes fondant à 38°. C'est l'azo C⁶ H⁵ O C⁶ H⁴ N = N C⁶ H⁴ N H C⁶ H⁵; sa solution alcoolique, traitée par les acides forts, donne une coloration bleu-violet intense, qui devient verte par un excès d'acide. Cette solution verte laisse déposer des cristaux fondant à 78°.

La diméthylaniline conduit à l'azorque C⁶ H⁵O C⁶ H⁴ N = N C⁶ H⁴ N(CH³)². Il constitue des lamelles vertes fondant à 68°, solubles en rouge carmin dans H Cl, et en jaune foncé dans SO⁴ H². Ce colorant tire sur soie et sur laine, en milieu acide, en jaune d'or.

Les deux napthylamines α et β se copulent aussi très facilement avec le diazo de la phényloxyaniline en donnant : la première, une poudre rouge noir, dont la solution alcoolique vire au violet par SO⁴H², et la seconde une poudre rouge, dont la solution alcoolique, traitée par SO⁴H², vire au rouge carmin. L'azo de la naphtylamine α fond à 75°; l'azo de la naphtylamine β fond à 115°.

La copulation des phénols et de leurs dérivés avec le chlorure de diazophényloxybenzène se fait en ajoutant ce dernier à une solution alcaline du phénol ou de son dérivé, refroidie avec de la glace. Après quelque temps de contact, on précipite le colorant par addition d'acide chlorhydrique dilué.

On obtient avec le phénol ordinaire l'azo C⁶H⁵OC⁶H⁶N=NC⁶H⁴OH, en lamelles jaunes fondant à 118°. Par addition d'acide sulfurique fumant,

il se transforme dans le dérivé monosulfoné; c'est une poudre brune tirant sur soie et sur laine en brun peu éclatant.

La résorcine fournit des aiguilles rouge foncé de composition

$$C^6 H^5 O C^6 H^4 N = N C^6 H^3 (OH)^2$$
,

fondant à 75° . Le naphtol β conduit à des paillettes jaunes, solubles en rouge dans les alcalis.

Les acides naphtolsulfoniques fournissent aussi des colorants rouges teignant directement la laine et la soie, sur bain acide, en rouge carmin. C'est le cas de l'acide de Schæffer, de l'acide crocéique, du sel de chrome. Ce dernier donne, par copulation avec le diazo, l'azoïque

en cristaux rouges. La solution alcoolique de ces cristaux ne présente pas le même spectre d'absorption que la solution alcoolique du colorant correspondant de l'aniline. Sa bande d'absorption va en effet jusqu'au jaune.

On voit que la phényloxyaniline se prête, comme l'aniline, à la formation d'un grand nombre de colorants azoïques. L'introduction du groupe oxyphényl dans le noyau C⁶ H⁵ de l'aniline donne un ton plus vif à la couleur. Ce fait avait été observé pour les colorants de l'anisidine.

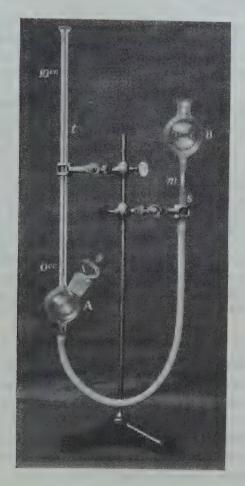
Si l'on compare les points de fusion de ces nouveaux colorants et des colorants analogues dérivant de l'aniline, on constate toujours que les premiers sont moins élevés que les seconds.

MINÉRALOGIE. — Sur un nouveau densivolumètre à niveau applicable à la détermination rapide de la densité des solides : minéraux et produits industriels. Note de M. Jean Escard, présentée par M. A. Lacroix.

Dans une Note précédente (†) nous avons donné la description de dispositifs que nous avons nommés densivolumètres et qui permettent de connaître la densité des corps solides d'après la détermination aussi exacte que possible de leur volume $\left(d=\frac{\Gamma}{V}\right)$. L'appareil représenté par la figure cicontre remplit le même but, mais d'une façon différente et plus précise.

⁽¹⁾ Jean Escard, Sur des dispositifs pratiques pour la détermination de la densité des corps solides de faible volume (Comptes rendus, t. 154, 11 mars 1912, p. 693).

Construit spécialement en vue de la détermination de la densité des minéraux et des produits industriels (1), il comprend un globe de verre Λ surmonté d'un tube gradué t d'une contenance de $10^{\rm cm^3}$ et divisé en vingtièmes de centimètre cube. Ce



globe est muni, sur le côté, d'une ouverture fermée par un bouchon soigneusement rodé; c'est par cette ouverture qu'on introduit les échantillons dont on veut déterminer le volume. A la partie inférieure, il est muni d'un prolongement relié par un

⁽¹⁾ Il est inutile de faire ressortir l'importance pratique de la connaissance de la densité d'un grand nombre de minéraux ayant à peu près la même teinte et qu'on trouve souvent en échantillons où toute trace de cristallisation extérieure a disparu (échantillons roulés dans les alluvions), dont la densité est très différente (pierres précieuses) et peut ainsi servir de base à des déterminations ultérieures définitives. Il en est de même de nombreux produits industriels (fontes, alliages, produits céramiques, etc.), dont elle facilite l'étude.

tube de caoutchouc à un second récipient à entonnoir B, d'une contenance un peu supérieure à celle de A. Un curseur circulaire m, mobile à frottement dur le long de s, sert d'égaliseur de niveau vis-à-vis l'eau contenue dans le système de vases communicants constitué par t et s.

Pour utiliser cet appareil, on introduit d'abord de l'eau dans les tubes t et s au moyen du récipient à entonnoir B, de façon que le zéro de la graduation du tube t coïncide avec le niveau du liquide dans ce tube. On déplace le récipient B et le curseur m de façon que celui-ci occupe la même position par rapport au liquide contenu dans le tube s.

On élève alors progressivement le tube t, de manière à chasser l'eau du globe A et à pouvoir y introduire l'échantillon à mesurer après avoir enlevé le bouchon a. On remet celui-ci en place et l'on fait remonter le liquide dans le globe A de façon que son niveau dans le tube s revienne en m. Naturellement, une certaine quantité d'eau monte dans le tube t. La lecture, faite sur l'échelle graduée, de la hauteur à laquelle il s'arrête dans ce tube donne, avec une grande précision, le volume du corps introduit en A.

Il n'y a pas lieu de s'inquiéter, pendant cette opération, de l'usure du bouchon a après une plus ou moins longue durée de service; elle est, en effet, pour ainsi dire nulle entre les deux phases d'une même mesure et, de même que dans le pycnomètre classique, l'expérience démontre que le bouchon occupe exactement la même position avant et après l'introduction de l'échantillon en A. L'usure qui peut en résulter à la longue est du reste sans importance pratique, le point de départ (zéro) de la graduation du tube t étant au-dessus de A et celle-ci demeurant ainsi invariable.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Influence de la température sur les zoospores de Chlamydomonas. Note de M. Paul Desroche, présentée par M. Gaston Bonnier.

J'ai étudié l'action de la température sur les *Chlamydomonas*. Je me propose d'exposer les résultats que m'a donnés l'étude de la vitesse des zoospores aux diverses températures.

Je ne décrirai pas ici le dispositif expérimental que j'ai utilisé, me bornant à indiquer que je mesurais directement la vitesse en dessinant à la chambre claire le parcours effectué par une zoospore pendant un temps déterminé. Les trois faits suivants rendent les mesures longues et difficiles:

1° Il existe entre les zoospores des différences individuelles par suite desquelles leurs vitesses aux mêmes températures peuvent présenter des écarts comparables à ceux que provoquent les variations de température. D'où la nécessité de ne comparer entre elles que les vitesses mesurées sur une même zoospore.

2º Une même zoospore peut rester en mouvement pendant deux et même trois jours. Mais pendant ce temps la zoospore évolue, et deux mesures de vitesse faites à

la même température à des instants trop éloignés ne donnent pas les mêmes résultats; d'où la nécessité d'opérer rapidement: ma plus longue série de mesures sur une même zoospore n'a pas dépassé 8 heures, et je me suis toujours assuré, en replaçant de temps à autre la zoospore en expérience à la même température, que sa vitesse n'avait pas sensiblement varié.

3º La possibilité d'opérer rapidement est d'ailleurs limitée: la température en effet n'intervient pas seulement par sa valeur absolue, mais aussi par sa vitesse de variation; une variation brusque provoque l'arrêt immédiat de la zoospore en expérience; cette action est surtout sensible au voisinage des températures limites auxquelles le mouvement des zoospores cesse d'être possible.

Quinze séries d'expériences concordantes me permettent d'énoncer les résultats suivants :

- A. Températures limites. J'ai pu faire des mesures de vitesse entre o° et 32°; mais le mouvement reste possible, au moins pour certaines zoospores, en dehors de ces limites. Il peut persister aux températures basses jusqu'à la congélation du liquide nutritif, c'est-à-dire bien en dessous de o°, par suite de la surfusion, et aux températures élevées jusqu'à 39° ou 40°. Mais je n'ai pu mesurer sa vitesse à ces températures extrêmes; j'en exposerai les raisons en publiant les résultats de recherches que j'ai effectuées spécialement sur leur action.
- B. Variations de la vitesse entre 0° et 32°. Les courbes ci-après, que je publie à titre d'exemple, traduisent les résultats de deux de mes séries de mesures. Les courbes en traits pleins sont obtenues en portant en abscisses les températures, en ordonnées les vitesses. Ces courbes mettent en évidence un accroissement de la vitesse avec la température, accroissement un peu plus rapide, semble-t-il, aux températures basses qu'aux températures élevées.

Cet accroissement est le phénomène intéressant au point de vue biologique de la dissémination des Algues, de la rencontre des gamètes, etc. Mais, au point de vue purement physiologique, il faut remarquer que la viscosité du liquide a varié entre o° et 32°. Or si l'on effectue, à chaque température, le produit de la vitesse V par le coefficient de viscosité z, on obtient, pour la courbe C par exemple, les nombres suivants:

Température								
$V \times z$	66	197	207	211	. 216	218	211	216
Température	20°, 5.	21°,9.	23°, 2.	24°,1.	25°.	29°,5.	31°,2.	31°,8.
$\mathbb{V} \times z$	216	219	218	219	219	214,	214	211
C P *0	TO TOP S	omestre (T	154. No	19.)			160	

En portant en ordonnées les valeurs de $V \times z$, les abscisses étant toujours les températures, j'obtiens la courbe φ . Cette courbe et toutes celles que m'ont fournies, par le même procédé, mes autres séries de mesures (courbe φ' par exemple déduite de C') présentent les mêmes caractères : à partir de o° et dans le sens des températures croissantes une ascension dont la



Variations de la vitesse d'une zoospore en fonction de la température. Les courbes en traits pleins mettent en évidence l'accroissement de la vitesse avec la température. Les courbes en pointillé donnent pour chaque température le produit de la vitesse par le coefficient de viscosité du liquide. Elles montrent la constance de ce produit à partir de 12°-15°. (Les ordonnées des deux courbes φ et φ' ont été augmentées de 200.)

rapidité s'atténue rapidement; à partir de 12°-15° la courbe forme un plateau horizontal et conserve cette forme jusqu'aux températures les plus élevées que l'Algue puisse supporter sans interrompre son mouvement.

Or si l'on admet, ce qui est une première approximation, que la vitesse de déplacement de l'Algue est à puissance égale inversement proportionnelle à la viscosité du liquide, il faut en conclure que, si la vitesse croît effectivement avec la température, les variations de celle-ci ont une influence beaucoup moindre au point de vue purement physiologique; l'activité de l'Algue s'accroît bien un peu entre 0° et 15°, mais reste ensuite constante.

Autrement dit, le phénomène de l'accroissement de vitesse résulte bien

plus, du moins en première approximation, du phénomène purement physique de la variation de viscosité de l'eau que d'un phénomène physiologique d'accroissement d'activité de la zoospore. C'est seulement aux températures extrêmes que la physiologie de l'Algue intervient, la variation de la viscosité ne suffisant plus à expliquer la variation rapide de la vitesse.

CHIMIE VÉGÉTALE. — Comparaison de l'azote total et de l'azote nitrique dans les plantes parasites et saprophytes. Note de M. L. Lurz, présentée par M. Guignard.

J'ai montré, dans un précédent travail (¹), que les plantes parasites et saprophytes renferment toutes des nitrates dans leurs tissus. J'ai constaté, en outre, que les proportions de nitre accumulées étaient facteurs à la fois du parasitisme plus ou moins complet du végétal, de la richesse du substratum et aussi de la présence ou de l'absence de chlorophylle, confirmant ainsi les observations de Schimper (²) sur l'action simultanée exercée par la lumière et la chlorophylle dans ces phénomènes d'accumulation.

La présente Note a pour but la comparaison des quantités de nitrates ainsi inutilisées à l'azote total contenu dans les mêmes plantes, afin d'en dégager quelques données sur l'activité des phénomènes assimilateurs dont les parasites sont le siège.

J'ai examiné, au point de vue de l'azote total, toutes les plantes précédemment étudiées pour lesquelles je possédais des matériaux en quantité suffisante, ainsi que quelques autres qui m'ont été procurées depuis par MM. Jahandiez et Col. Le dosage de l'azote total a été effectué par la méthode de Dumas; celui de l'azote nitrique par celle de Schlæsing, sur des extraits de plantes repris par l'alcool faible pour éliminer les matières gommeuses. Les résultats ont été rapportés à 1 000^g de poids sec.

⁽¹⁾ L. Lutz, Sur l'accumulation des nitrates dans les plantes parasites et saprophytes et sur l'insuffisance de la diphénylamine sulfurique comme réactif microchimique de ces substances (Bull. Soc. botanique de France, t. LV, 1908, p. 104).

⁽²⁾ Schimper, Ueber Kalkoxalatbildung in den Laubblättern, § 4 (Bot. Zeit., t. XLVI, 1888, p. 112).

PARASITES ABSOLUES.

PARASITES ABSOLUES.		
	Azote nitrique pour 1000.	Azote total pour 1000.
~ •	g	35, 14
Gui	0,075	
Cuscute (sur ortie)	0,175	32,44
Cytinus Hypocistis	0,075	27,67
Cytinus kermesinus	0,142	17,30
Cynomorium coccineum	0,106	33,37
Arceuthobium Oxycedri	0,094	14,81
Lathraea Clandestina	0,178	17,46
PARASITES RELATIVES A CHLOROI	PHYLLE.	
Melampyrum arvense	0,589	54,83
Melampyrum arvense (2° échantillon)	0,263	33,58
Melampyrum pratense	0,482	33,50
Rhinanthus Crista-galli	0,194	44,30
Pedicularis pyrenaica	0,156	40,21
Euphrasia vulgaris	0,369	41,12
Thesium pratense (tiges)	0,225	38,92
Osyris alba	0,0094	24,71
Osyris lanceolata	0,075	27,58
PARASITES RELATIVES SANS CHLORO	PHYLLE.	
Phelipea cærulea	4,489	22,34
Phelipea violacea	0,188	44,32
Orobanche Epithymum	0,244	22,38
O. cruenta	0,551	31,26
O. Rapum	0,257	29,12
O. Rapum (2e échantillon)	0,301	15,658
O. minor	0,257	20,95
Limodorum abortivum	0,332	20,81
SAPROPHYTE SANS CHLOROPHY	LLE.	
Monotropa Hypopitys	0,739	26,04
Neottia Nidus-avis	0,156	23,25

Une première conclusion à tirer de ce Tableau est que les parasites absolues, et principalement les plantes chlorophylliennes, sont en général plus pauvres en azote total que les parasites relatives dont une partie des racines plonge dans le sol et y puise des matériaux nutritifs.

Néanmoins, les différences sont beaucoup moins accentuées que pour

l'azote nitrique, ce qui était du reste facile à prévoir en réfléchissant au mode particulier de nutrition de ce groupe de végétaux.

Mais un fait beaucoup plus important se dégage de ces données analytiques : c'est la relation qui existe entre la présence ou l'absence de chlorophylle et la richesse comparée des plantes en azote total et en azote nitrique. Lorsque la plante est chlorophyllienne, les chiffres de l'azote nitrique sont faibles, ceux de l'azote total élevés. Lorsque la plante ne possède pas de chlorophylle, c'est le contraire qu'on observe.

On remarquera, parmi les exemples les plus caractéristiques, le Pedicularis pyrenaica et le Neottia Nidus-avis, le Gui et le Cytinus Hypocistis, le Thesium pratense, l'Orobanche Rapum (1er échantillon) et l'O. minor, le Melampyrum pratense et le Phelipea cærulea, le Melampyrum arvense (1er échantillon) et l'Orobanche cruenta, chez lesquels les doses d'azote nitrique sont égales ou très voisines et celles d'azote total très différentes et plus fortes pour les plantes chlorophylliennes. On notera également le Monotropa Hypopitys qui, pour la dose élevée de 0,739 pour 1000 d'azote nitrique, ne renferme que 26,04 pour 1000 d'azote total.

Ces chiffres montrent toute l'importance de l'action chlorophyllienne dans les phénomènes d'accumulation et d'assimilation de l'azote chez les plantes parasites.

CHIMIE VÉGÉTALE. — Présence de l'amygdonitrileglucoside dans le Photinia serrulata Lindl. Note de M. H. Herissey, présentée par M. Guignard.

Le Photinia serrulata Lindl. est un arbuste appartenant à la famille des Rosacées, tribu des Pirées. Les divers organes de cette plante, broyés avec de l'eau, peuvent fournir un distillat contenant de notables proportions d'acide cyanhydrique. Guignard ('), en 1906, a longuement étudié à ce point de vue le P. serrulata; il a dosé les quantités d'acide cyanhydrique produites par des exemplaires différents à une même époque de l'année, et, d'autre part, les variations de l'acide cyanhydrique provenant d'un même exemplaire aux différentes saisons; il a comparé les divers organes de la plante au point de vue de leur teneur en principe cyanogénétique, etc.

C'est ce principe que j'ai tenté d'isoler à l'état pur du P. serrulata, dans

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 143, 1906, p. 451.

lequel les expériences de Guignard en démontraient la présence en proportion parfois relativement considérable; cette proportion peut en effet dépasser celle qu'on rencontre dans le Laurier-cerise, dont j'ai isolé antérieurement la prulaurasine (†).

5408 de feuilles fraîches ont été détachées le 13 mars 1912 à l'aide de ciseaux d'un exemplaire de P. serrulata du Jardin de l'École supérieure de Pharmacie de Paris; il s'agissait de feuilles de l'année précédente, destinées à tomber dans un intervalle de temps plus ou moins rapproché et l'on n'a pris aucune des jeunes feuilles rougeâtres sortant des bourgeons en train de s'entr'ouvrir (2). Elles ont été traitées, entières, immédiatement après la récolte, par 5/00cm3 d'alcool à 85c bouillant, pendant environ 20 minutes, en présence de 5^g de carbonate de calcium précipité et bien lavé; après refroidissement et décantation du liquide, les feuilles ont été broyées, puis traitées de nouveau à l'ébullition par le même liquide, le premier traitement ayant eu seulement pour but d'en fixer la composition immédiate; on a laissé refroidir, exprimé et repris le marc par 2700cm3 d'alcool à 85c neuf. Les liqueurs alcooliques, séparées de ce dernier traitement, ont été réunies aux premières et toutes ont été distillées en présence de carbonate de calcium précipité et lavé; on a terminé sous pression réduite jusqu'à concentration en extrait mou. Celui-ci a été repris à chaud par 500 cm3 d'alcool à 05c. Après 24 heures de refroidissement, la solution alcoolique a été filtrée, puis évaporée: l'extrait a été épuisé par l'éther acétique hydraté. Les liqueurs éthérées ont été évaporées, le résidu a été repris par de l'eau, et la solution aqueuse, agitée plusieurs fois avec de l'éther ordinaire, a été concentrée sous pression réduite jusqu'à obtention d'un extrait sec qui a été repris par l'éther acétique anhydre; la solution obtenue a été additionnée de 3^{vol} d'éther ordinaire sec qui a déterminé un trouble se résolvant en un faible précipité sirupeux. Les liqueurs éclaircies ont été complètement évaporées et le résidu repris plusieurs fois par du chloroforme bouillant qui, par refroidissement, a abandonné un produit cristallisé, incolore.

Ce produit, complètement séché à l'air, possède un point de fusion peu net mais, en tout cas, très supérieur à celui de la prulaurasine.

Le pouvoir rotatoire trouvé a été celui de l'amygdonitrileglucoside :

$$\alpha_{\rm D} = -26^{\circ},43$$
 $(\alpha = 25^{\rm cm^3}, l = 2, p = 05,2128, \alpha = -27' = -0^{\circ},45)$

 $7^{\mathrm{em}^{3}}$ de solution ($\alpha=-27',\ l=2$), contenant o⁵, o595 de produit, ont été additionnés de 1° de solution de baryte sensiblement normale au $\frac{4}{20}$. Après environ 20 minutes à la température ordinaire, la solution obtenue donnait $\alpha=-46'$ (l=2); après 20 heures, on a trouvé $\alpha=-47'=-0^{\circ}$, 783, ce

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 141, 1905, p. 959.

⁽²⁾ Ces indications ne sont pas superflues; il n'est pas impossible, en effet, que la nature même du principe générateur d'acide cyanhydrique puisse varier d'une saison à l'autre.

qui correspond à un pouvoir rotatoire de $\alpha_n = \frac{-0.783 \times 8}{2 \times 0.0595} = -52^{\circ},63$, sensiblement égal à celui de la prulaurasine. Or, il est bien connu que l'amygdonitrileglucoside est isomérisé en prulaurasine par les alcalis très dilués.

o^g, 0993 de produit traités à chaud par 2^{em³} d'acide chlorhydrique concentré ont fourni un corps cristallisé (acide phénylglycolique) qui, isolé par l'éther et redissous dans l'eau (10^{em³}), donnait une solution déviant à gauche le plan de la lumière polarisée ($\alpha = -36'$, l = 2). Le produit isomérisé préalablement par le baryte donnait également de l'acide phénylglycolique, mais ce dernier était inactif.

Enfin, sous l'influence de l'émulsine, le produit isolé du *Photinia* a été dédoublé en donnant de l'acide cyanhydrique, de l'aldéhyde benzoïque et du sucre réducteur; le dosage de ce dernier (évalué en glucose) indique une teneur égale à celle qu'on doit trouver dans l'amygdonitrileglucoside.

Tous les résultats qui précèdent montrent que le principe que j'ai isolé du *P. serrulata* n'est autre que ce dernier glucoside. C'est la troisième fois, à ma connaissance, que celui-ci est rencontré dans le règne végétal; il l'a été la première fois par moi-même dans le *Cerasus Padus* Delarb. (¹) et, la seconde fois, par Power et Moore (²), dans l'écorce de *Prunus serotina* Ehr.

PHYSIOLOGIE. — Sur une illusion d'optique perçue au moment du clignement des yeux. Note de M. L. Bull, présentée par M. Dastre.

Quand on regarde les roues d'une voiture en mouvement rapide dans la rue, on peut remarquer que les rayons des roues, invisibles en raison de leur vitesse, apparaissent nettement aux yeux par instants, en particulier au moment du clignement.

Ce phénomène s'observe plus aisément avec un disque noir de 30cm environ de diamètre, sur lequel sont tracés une vingtaine de rayons blancs de 1cm de large. Lorsque ce disque tourne à une vitesse de cinq ou six tours par seconde, il donne à l'observateur éloigne de quelques mètres une sensation d'un gris uniforme. Mais si l'on ferme brusquement les yeux, sans quitter le disque du regard, les rayons compris dans un secteur de grandeur

⁽¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim., (6), t. XXXVI, 1907, p. 194-198.

⁽²⁾ Pharm. Journ., 1909, p. 197.

différente suivant les personnes, laissent une impression parfaitement nette sur la rétine et paraissent concaves dans le sens de la rotation.

Afin de déterminer la cause de cette illusion, nous avons fait quelques expériences que nous exposons ici avec les résultats des observations.

Expériences. — Les deux yeux de l'observateur sont ouverts et le regard dirigé sur le centre du disque, mais l'œil gauche est masqué par un écran. Le disque tourne dans le sens des aiguilles d'une montre. On ferme brusquement, mais sans effort exagéré, les deux yeux. Les rayons compris dans un secteur de 90° environ, situés à droite et en bas du disque par rapport à l'observateur, apparaissent nets et courbés.

Avec l'œil gauche on observe le même phénomène, celui de droite étant masqué; mais le secteur comprenant les rayons nets s'est déplacé de quelques degrés vers le bas du disque. La position de ce secteur varie légèrement d'ailleurs chez les différentes personnes. Chez un même sujet elle varie beaucoup, de 180° quelquefois, suivant l'orientation de la tête, la direction du regard étant maintenue constante.

Si l'on renverse le sens de rotation du disque, le secteur net se trouve reporté dans une position diamétralement opposée.

Avec l'œil en expérience à demi-fermé préalablement, l'illusion n'est pas perçue. Elle est la plus nette quand l'œil est grand ouvert au début.

Le clignement de l'œil qui est masqué par l'écran ne produit pas l'illusion avec l'autre maintenu constamment ouvert.

On n'observe rien d'analogue au moment de l'ouverture des yeux.

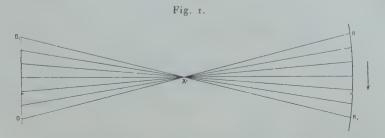
Ce phénomène ne peut être dû qu'à un déplacement de l'image du disque sur la rétine, produit par un mouvement de l'œil au moment du clignement. Nous avons pu vérifier ceci photographiquement à l'aide d'une méthode imaginée par Dodge (¹), et constater en effet que, chaque fois que les yeux se ferment rapidement, soit par le clignement naturel, soit par un mouvement volontaire, les globes oculaires se déplacent. Ce mouvement se fait dans une direction qui dépend de l'orientation du regard par rapport à la position de la tête. Ce mouvement de l'œil donne lieu au même déplacement de l'image sur la rétine qu'une translation de l'objet en sens inverse du mouvement.

Une construction géométrique simple permet dès lors de se rendre

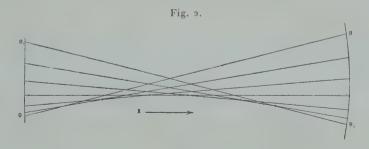
⁽¹⁾ R. Dodge, An experimental study of visual fixation (Monograph supplement of the Psychological Review, t. VIII, novembre 1907). Baltimore, U. S.

compte comment le déplacement de l'image sur la rétine peut donner lieu à l'illusion.

Soit OR (fig. 1) un rayon du disque, tournant à une vitesse constante autour du



point O dans le sens indiqué par la flèche. Si, en même temps, tout le rayon se déplace avec une vitesse, constante également, parallèlement à OO₁, et de bas en haut, par suite de la composition des deux mouvements, il se trouvera sur le rayon un point X dont la position restera fixe. Si la vitesse de translation de l'image sur la rétine était constante, ce point seul serait perçu nettement par les yeux. Mais l'œil, au moment du clignement, ne se meut pas avec une vitesse uniforme. Son mouvement, qui commence d'abord lentement, s'accélère progressivement jusqu'à l'occlusion. Dans ces conditions, le point X (fig. 2) se déplace suivant une courbe depuis le



centre de rotation jusqu'à l'autre extrémité du rayon. La persistance des images nous fait voir ce point sous la forme d'un trait immobile et courbé dans le sens de la rotation.

MÉDECINE. — Essais de vaccination antityphique sur l'homme au moyen de vaccin sensibilisé vivant. Note de M. W. Broughton Alcock, présentée par M. Metchnikoff.

Les expériences récentes faites par MM. Metchnikoff et Besredka (1) sur

⁽¹⁾ Annales Institut Pasteur, décembre 1911.

la vaccination antityphique chez les chimpanzes, ont montre l'interêt qu'il y aurait à l'appliquer à l'homme. Il y a déjà 10 ans (¹), M. Besredka a fait connaître le principe de la vaccination au moyen de virus sensibilisés; les premières vaccinations ont été faites avec les virus de la peste, du choléra et de la fièvre typhoïde; depuis, ce procédé a été étendu à la rage, la dysenterie, la tuberculose, la clavelée, aux streptococcies, etc.

Un certain nombre de personnes s'étant spontanément présentées pour être vaccinées contre la fièvre typhoïde, M. Besredka a bien voulu nous charger de faire les injections et d'étudier les réactions locales et générales qui s'ensuivent. Notre expérience a porté sur 44 sujets des deux sexes,

d'âge et de poids très variables.

La première série porta sur 14 personnes qui reçurent 1^{cm³} de culture de 24 heures, sur gélose fraîche peptonée, diluée au ½ 8, 9 ou 10 jours après, seconde injection de 2^{cm³} de la même dilution. La réaction locale fut insignifiante; il n'y eut pas de douleur spontanée, pas d'élévation de la température; dès le jour même de l'inoculation les sujets purent vaquer à

leurs occupations sans la moindre gêne.

La deuxième série porta sur 10 individus qui reçurent d'abord 1^{em²} de la même dilution, puis, 9 jours plus tard, 3^{em²}; avec ces doses plus fortes, un facteur sembla intervenir, le poids du sujet. La réaction est, toutes choses égales d'ailleurs, fonction du poids et pas de l'âge: elle se traduit, chez les individus de petite taille et de poids léger, par un érythème large comme une pièce de 5 francs au niveau du point d'inoculation; mais, dans aucun cas nous n'eûmes à constater de réaction générale, ni de tuméfaction de ganglions. Dans cette deuxième série, deux des sujets avaient eu, 5 ans auparavant, une attaque de fièvre typhoïde: leur réaction fut exactement comparable aux autres.

Ensin, la dernière série porta sur 20 personnes qui reçurent, une première fois, 2° de vaccin, puis, 8, 9 ou 10 jours après, 3° L'intervalle entre la première et la deuxième inoculation ne sembla pas avoir d'importance. Dans cette dernière série où la quantité injectée de microbes fut un peu plus élevée qu'avant, tous les cas donnèrent une légère réaction locale, variant seulement avec le poids du sujet, et du même ordre que les réactions précédemment observées, avec cependant quelque céphalée dans deux cas et une sensation de fatigue générale. Une femme de très petite taille eut, pendant 2 jours, une légère élévation de température (38°). Aucun

⁽¹⁾ Comptes rendus, 2 juin 1902.

des sujets injectés n'a cessé à aucun moment de vaquer à ses occupations.

Nous avons pu constater que la réaction locale était moins accentuée quand nous nous servions de bacilles qui étaient cultivés sur gélose sans peptone.

Pour avoir un terme de comparaison, nous avons injecté à quatre personnes du vaccin que le lieutenant-colonel Leishmann a eu l'obligeance de nous envoyer. Dans tous ces cas, nous avons pu constater les symptômes qu'il a décrits lui-même, c'est-à-dire une légère élévation de la température après la première injection, un érythème douloureux durant 2 jours environ, le tout accompagné d'une sensation générale de fatigue et de céphalée.

Dans tous les cas qui précèdent, nous avons étudié les réactions humorales dans le sérum des sujets vaccinés.

Avec le vaccin de Leishmann, 8 jours après la première injection, le sang possède un pouvoir agglutinant très marqué, il y a fixation du complément; le pouvoir phagocytaire examiné suivant la méthode de Klein, est très élevé.

Avec le vaccin sensibilisé, le pouvoir agglutinant n'existe pas, ou quand il existe il ne dépasse pas $\frac{4}{50}$, même après la deuxième injection; il n'y a pas de fixation de l'alexine; en revanche, l'index opsonique, c'est-à-dire le pouvoir phagocytaire, est plus élevé qu'avec le vaccin de Leishmann. On sait d'ailleurs aujourd'hui que ni la réaction agglutinante, ni la réaction de la fixation ne sont des indices de l'immunité.

En nous basant sur nos observations, nous pouvons dire que la dose optima, en première injection, pour une personne de taille moyenne, est de 1ºm² de dilution à 1 pour 100 de culture de 24 heures sur gélose fraîche sans peptone. La seconde injection, faite 8 jours plus tard, doit comporter une dose double.

Nous avons fait les inoculations sous la peau, tantôt au bras, tantôt au niveau de la paroi abdominale; cette dernière voie est préférable, la résorption s'y faisant plus vite; dans ce dernier cas, on injecte le vaccin dans la profondeur du tissu sous-cutané.

La dose de 1^{em²}, faite en première injection, correspond à environ 500 millions de microbes sensibilisés vivants; c'est la dose qui fixe jusqu'à 0,1 d'alexine titrée, la culture de 24 heures étant diluée à 4 don.

Les expériences de MM. Metchnikoff et Besredka sur les chimpanzés ont montré que la vaccination au moyen des bacilles sensibilisés vivants est le procédé qui confère le plus sûrement l'immunité à l'égard de la fièvre typhoïde et cela au prix d'une réaction minime. Nos observations sur l'homme démontrent l'innocuité absolue de ce vaccin sensibilisé; elles montrent, en plus, que ce vaccin, quoique vivant, provoque, à dose égale,

une réaction générale et locale plus faible que le vaccin constitué par des microbes morts.

MICROBIOLOGIE. — Sur la vaccination anticlaveleuse par virus sensibilisé. Note de MM. J. Bridré et A. Boquet, présentée par M. Emile Roux.

Nous avons établi (¹) la possibilité de donner aux ovins une immunité active, précoce et durable contre la clavelée par l'injection sous-cutanée de virus sensibilisé. Nos expériences ont été poursuivies dans le but de connaître les effets de la vaccination dans les différentes conditions de la pratique et nous pouvons, dès à présent, ajouter à nos premières conclusions les constatations suivantes :

1° La réaction locale, consécutive à l'injection de vaccin, varie avec l'âge de l'animal; très faible ou imperceptible chez l'agneau de lait, la lésion est plus accusée et plus constante chez l'agneau de 8 à 10 mois et elle atteint son maximum d'intensité chez l'adulte.

L'injection vaccinale détermine parfois, sur les adultes, un œdème assez volumineux qui disparaît en 2 ou 3 jours, laissant une tumeur dure qui se résorbe lentement. Exceptionnellement (5 cas sur 1500 vaccinations), l'œdème gagne le derme et soulève l'épiderme qui se mortifie comme dans le cas de brûlure superficielle et forme une croûte mince de couleur jaune brun. Trois de ces croûtes prélevées et inoculées (7, 11 et 26 jours après le début de la réaction) ne se sont pas montrées virulentes.

- 2º L'absence de réaction locale apparente n'indique pas que l'animal soit réfractaire. Chez des animaux sûrement réceptifs, et principalement sur des agneaux, l'immunité active peut s'établir sans réaction locale appréciable.
- 3° Chez l'animal réceptif, la vaccination amène, le quatrième ou le cinquième jour, une réaction thermique qui dépasse rarement 1°,5 (l'injection comparative de virus non sensibilisé provoque des réactions qui atteignent 2°,7). L'intensité de la réaction thermique n'est pas toujours en rapport avec celle de la réaction locale.
- 4° Quelle que soit l'importance de la réaction locale, les animaux vaccinés peuvent être laissés en contact avec des animaux non immunisés sans danger de contamination pour ceux-ci.

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 154, 15 janvier 1912, p. 144.

- 5° La vaccination peut être pratiquée sur tous les sujets d'un troupeau : 1200 brebis pleines ou suitées ont été vaccinées sans qu'on ait observé ni un avortement ni un arrêt de la lactation.
- 6° Pratiquée sur des animaux en incubation de clavelée, la vaccination ne paraît pas influencer l'évolution de la maladie naturelle ou expérimentale. Elle est donc indiquée en milieu contaminé où son application a pour résultat immédiat l'arrêt de l'épizootie.

7° De nos expériences les plus récentes il ressort que la durée de l'immunité conférée par la vaccination est au moins supérieure à 5 mois.

8° Enfin, le vaccin offre une assez grande résistance à la chaleur: en tubes scellés et placés, 6 heures par jour, à 35° pendant 6 jours et, dans l'intervalle, à 24°-26° (en tout 36 heures 30 minutes à 35° + 115 heures à 24°-26°), il conserve son activité.

Conclusion. — La vaccination anticlaveleuse par virus sensibilisé présente toutes les garanties de sécurité et d'efficacité qu'on est en droit d'exiger d'une bonne méthode prophylactique. Son application dans les pays où, comme en Algérie, la clavelée règne à l'état enzootique, aurait pour résultat immédiat la limitation des foyers claveleux et, pour conséquence plus éloignée, la disparition de la maladie.

HYGIÈNE. — Nouvelles expériences sur l'épuration bactérologique des huîtres en eau filtrée. Note de M. Fabre-Domergue, présentée par M. Henneguy.

Diverses améliorations de détail ayant été apportées au bassin de stabulation en circuit fermé dont j'ai donné antérieurement la description (5 février 1912), j'ai, depuis lors, à deux reprises, effectué une série d'analyses portant sur des prélèvements journaliers de 10 huîtres dans chacun des compartiments de l'appareil. Le Tableau ci-après donne le résultat des 360 analyses effectuées au cours de la deuxième série, pendant le temps nécessaire à l'épuration des six compartiments.

Il est intéressant de remarquer que la contamination initiale moyenne de 46,6 pour 100 s'abaisse très brusquement dès le second jour à 21,6 pour 100, pour diminuer ensuite plus lentement et arriver à 0, dans tous les cas examinés, dès le 4° jour. Ce fait vient à l'appui de mes observations antérieures (24 octobre et 7 novembre 1910), portant sur le temps nécessaire à l'éviction complète du contenu intestinal des huîtres en eau filtrée et sur la

prépondérance de ce facteur de contamination par rapport à l'infection de

la cavité palléale à peu près seule envisagée jusqu'ici.

Sans préjuger de l'application industrielle du bassin de stabulation en circuit fermé, on est en droit, cependant, de s'autoriser des résultats qu'il a donnés jusqu'à présent pour affirmer que la mise en pratique, sur le littoral, de l'épuration bactériologique des huîtres par la stabulation en eau de mer naturelle filtrée, ne saurait soulever la moindre difficulté. Le problème est, en effet, dans ce cas, identique au premier mais beaucoup plus simple et de réalisation moins délicate.

Dans le	on ·	en a tro	yant reç nvé, apr du B. Co	ès 48 het	ı le li qu ıres d'inc	ide prov cubation	venant d à 40°, la	le la dis proport	sociation ion ci-de	n d'une essous d	huître onnant
Bassin N°	Mardi 23 Avril	Mercr. 24 Avril	Jeudi 25 Avril	Vendr. 26 Avril	Sam. 27 Avril	Dim. 28 Avril	Lundi 29 Avril	Mardi 30 Avril	Mercr. 1er Mai	Jeudi 2 Mai	Vendr. 3 Mai
1 contenant 570 huitres	avant stabulation 7	1	1	1	0	0					
2 contenant 620 huitres		avant stabulation 6	2	0	1	0	0				
3 contenant 630 huitres			avant stabulation 3	2	0	0	0	0			
4 contenant 646 huitres				avant stabulation 5	3	2	0	0	01		
5 contenant 670 huitres				-	avant stabulation 4	2	1	0	0	0	
6 contenant			2			avant stabulation 3	3	2	0	0	0

L'analyse du cinquième jour dans le quatrième bassin a donné un tube fluorescent, sans gaz ni virage. Un ensemencement ultérieur n'a pas donné de culture.

Bien qu'exigeant plus de soins et une surveillance attentive, le bassin de stabulation en circuit fermé nous paraît cependant appelé à rendre des services, soit comme procédé d'épuration, soit comme régulateur de consommation.

Grâce à d'heureuses modifications, portant sur l'élimination des déchets et sur la circulation de l'eau, nous y maintenons constamment aujourd'hui environ 4000 huîtres sans mortalité appréciable (3 ou 4 pour 1000). L'eau artificielle, fabriquée dans le courant de janvier, n'en a jamais été renouvelée et présente la même limpidité qu'au début et la même pureté au point

de vue des matières organiques, en dépit de plusieurs accidents survenus au cours des premières expériences et provenant toujours d'arrêts ou de ralentissements de l'appareil de circulation. Tout au plus reste-t-il à vaincre quelques préventions concernant l'appréciation commerciale des produits et dont certaines méritent de retenir l'attention et d'inspirer de nouvelles recherches portant sur les modifications chimiques du milieu.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Action de l'émulsine sur la gentiopicrine en solution dans divers liquides organiques neutres. Note de MM. Em. Bourquelot et M. Bridel, présentée par M. Jungfleisch.

Nos recherches concernant l'action hydrolysante de l'émulsine sur la gentiopricrine en milieu alcoolique (¹) ont établi que cette action peut s'exercer non seulement lorsque l'alcool est assez étendu d'eau pour dissoudre le ferment (de o à 50°), mais encore lorsque l'alcool, plus concentré, n'en dissout pas trace (de 60° à 95°). Les mêmes faits ont été observés avec un autre glucoside, la salicine (²).

Il résulte de là que la réaction fermentaire a lieu par simple contact, puisqu'une dissolution de l'enzyme n'est pas nécessaire. Aussi avons-nous pensé que l'hydrolyse d'un glucoside par l'émulsine pourrait être obtenue dans des liquides neutres autres que l'eau et l'alcool, à la condition que le glucoside pût s'y dissoudre et que le dissolvant renfermât la quantité d'eau indispensable à la réaction.

C'est ainsi que nous avons été amenés à essayer, comme véhicules, l'alcool méthylique et l'acétone qui sont miscibles à l'eau et qui ne dissolvent l'émulsine que lorsqu'ils sont assez fortement dilués; puis l'éther acétique, qui n'est pas miscible à l'eau dont il dissout de faibles proportions $(\frac{1}{30}$ à saturation à froid) et qui, même lorsqu'il est saturé d'eau, ne dissout pas le ferment. L'alcool méthylique ayant donné des résultats assez analogues, dans leur ensemble, à ceux que nous avions obtenus avec l'alcool ordinaire, nous ne résumerons ici que les recherches dans lesquelles nous avons employé l'acétone et l'éther acétique.

I. Recherches effectuées avec l'acétone. — Ces recherches ont été faites avec de l'acétone pure et avec des acétones de plus en plus diluées.

⁽¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim., 7e série, t. IV, 1911, p. 385.

⁽²⁾ Comptes rendus, t. 154, 1912, p. 944.

Comme dans nos recherches antérieures, nous avons institué deux séries d'essais : les uns avec l'émulsine en poudre, les autres avec une macération d'émulsine dans les liquides acétoniques.

A. Émulsine en poudre. — Pour chaque essai, on a fait dissoudre 18 de gentiopicrine dans 100^{cm^3} de liquide acétonique, ajouté 0^{g} , 20 d'émulsine et abandonné le mélange à la température du laboratoire (17° à 20°). Les hydrolyses ont été suivies au polarimètre jusqu'à l'arrêt de la réaction. Au départ, la rotation (l=2) était pour tous les essais — 3° 56′. Le Tableau ci-dessous donne la composition des divers liquides acétoniques, et, pour chacun d'eux, la durée de la réaction et la rotation finale observée :

A		Don't annual action	Rotation à l'arrêt	
Acétone.	Eau.	de l'hydrolyse.	de l'hydrolyse.	
. 100	0 .	Pas d'action hydrolytique	_3°.56′	
. 90	10	15 jours	-3.24	
8o	20	36 »	-1.4	
. 70	30	40 »	+ 10	
. 6o	40	3 ₇ »	+ 30	
. 50	5o	21))	+ 30	
. 40	6o	12 »	+ 3o	
. 30	70	5 »	+ 30	
. 10	90	2 »	4- 30	
	Acétone. . 100 . 90 . 80 . 70 . 60 . 50 . 40 . 30	. 100 0 . 90 10 . 80 20 . 70 30 . 60 40 . 50 50 . 40 60 . 30 70	Durée approximative de l'hydrolyse.	

On voit que, dans l'acétone pure, l'émulsine est restée sans action; que, dans les acétones 2, 3 et 4, l'hydrolyse de plus en plus forte n'a pas atteint la totalité du glucoside et que, pour tous les autres essais, l'hydrolyse a été complète.

Un fait important a attiré notre attention: dans tous les essais où la réaction est allée jusqu'au bout, on a vu la gentiogénine cristalliser abondamment. Ce produit, insoluble dans l'acétone étendue, s'élimine donc au fur et à mesure de sa formation, ce qui fait que, comme dans l'eau, l'hydrolyse peut être complète. Nous avons retrouvé, mais sous une autre forme, le même phénomène avec l'éther acétique.

B. Macération d'émulsine. — On a fait macérer pendant 8 jours de l'émulsine dans les différents liquides acétoniques (0^g, 20 pour 100^{cm³}). On a filtré et, à 100^{cm³} de chacun des liquides, on a ajouté 1^g de gentiopicrine. On a opéré ensuite comme ci-dessus.

Il n'y a pas eu d'hydrolyse dans les liquides 1 à 6, ce qui démontre que jusqu'à une teneur de 50 pour 100 d'eau au moins, l'acétone ne dissout pas d'émulsine. Avec les autres liquides, la proportion de gentiopicrine dédou-

blée a été de plus en plus élevée, sans pourtant qu'on ait atteint la totalité du glucoside dissout.

- II. Recherches effectuées avec l'éther acétique. On s'est servi d'éther acétique sec et de ce même éther additionné de proportions croissantes d'éther acétique saturé d'eau à froid. Comme ci-dessus, on a fait deux séries d'essais.
- A. Émulsine en poudre. Même mode opératoire qu'avec l'acétone, les mélanges renfermant, pour 100^{cm³}, 0^g, 50 de gentiopicrine et 0^g, 10 d'émulsine. Rotation au départ 2°.

	des liq				
	Éther sec.	Éther hydraté.	Durée de l'hydrolyse.	Rotation à l'arrêt. de l'hydrolyse.	
1	100	0	Pas d'action hydrolytique	; »	
2	o	100 -	, 2 jours	0	
3	. 8o	20	IO ».	0	
4	50	50	4 »	0	
5	20	80	3 n	0	

Ainsi, pas d'action dans l'éther sec, tandis que pour tous les autres essais, la rotation s'est arrêtée à o, fait qui nous a d'abord surpris, mais qui indique, comme nous l'avons vérifié, qu'il n'y a plus de substance active sur la lumière polarisée dans la solution et que, par conséquent, l'hydrolyse est complète. Ici, à l'inverse de ce que nous avons vu dans l'acétone, c'est le produit actif, le glucose, qui est insoluble et qui se précipite, ce qui permet ainsi à la réaction d'aller jusqu'au bout.

B. Macération d'émulsine. — Les macérations d'émulsine dans les différents éthers acétiques ont été faites comme les macérations dans les acétones. Mais, avec aucune d'elles, on n'a obtenu d'hydrolyse, ce qui montre que le ferment est insoluble même dans l'éther acétique saturé d'eau.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — Décomposition de la glycérine par les rayons ultraviolets. Note de MM. Victor Henri et Albert Ranc, présentée par M. Dastre.

Dans une série de recherches dont les résultats ont été antérieurement publiés, nous avons étudié avec M. Bierry l'action des rayons ultraviolets

émis par la lampe à mercure en quartz de 110 volts, sur les sucres et leurs principaux dérivés (Comptes rendus, 25 juillet 1910).

Nous avons continué ces études en apportant à notre technique deux importantes modifications: 1° la source de rayons ultraviolets a été très fortement augmentée par l'emploi de lampes à mercure extrêmement puissantes; 2° l'analyse des réactions produites a été poussée plus loin par l'étude quantitative des spectres d'absorption dans l'ultraviolet faite au moyen d'un spectrographe. D'autre part, nous avons mesuré l'acidité réelle de nos liquides d'expériences à l'aide de la méthode électrométrique et nous avons déterminé leur richesse en ions par la mesure de la conductivité électrique.

Précédemment nous avons montré que la glycérine, exposée aux rayons ultraviolets produits par la lampe à mercure de 110 volts, se transforme, en partie, en aldéhyde glycérique et devient nettement acide au tournesol (Comptes rendus, 27 février 1911).

En augmentant considérablement l'intensité du rayonnement ultraviolet, et surtout, en additionnant la glycérine de photocatalysateurs ou de per-oxyde d'hydrogène, il se produit une réaction de décomposition qui remplace ou tout au moins se superpose à la réaction d'oxydation ménagée que nous avions décrité.

Technique. — Nos expériences ont été faites avec des solutions de glycérine pure dans l'eau distillée à la concentration de ro pour rob. Les liquides à irradier étaient placés dans des ballons de quartz de 50cm² à 200cm² maintenus à environ rocm d'une lampe à mercure.

Les lampes que nous avons utilisées sont des lampes à mercure en quartz dont le rendement en rayons ultraviolets est environ 50 fois plus fort que celui d'une lampe en quartz de 110 volts.

Avec cette nouvelle source de rayons ultraviolets, les durées d'expositions sont considérablement diminuées.

Après chaque expérience les liquides furent analysés comparativement à des liquides témoins conservés le même temps à l'abri de la lumière.

Nous avons photographie les spectres d'absorption de ces solutions à l'aide d'un spectrographe en quartz, en faisant varier les épaisseurs de liquide et les durées de pose. Nous nous sommes servis de l'étincelle de fer et nous avons établi l'absorption en valeur absolue pour différents groupes de raies de l'ultraviolet. Le coefficient d'absorption k a été calculé d'après la formule $J' = J \cdot 10^{-kd}$, l'épaisseur d étant exprimée en centimètres.

Les mesures de l'acidité réelle, c'est-à-dire la concentration en ions hydrogène des solutions, furent faites en collaboration avec M. Wurmser, en mesurant les forces électromotrices de piles à électrodes d'hydrogène.

L'étude chimique a été faite à l'aide des réactions de Trillat, de Legal, de Lewin et par l'examen du pouvoir réducteur et des combinaisons hydraziniques.

Action des rayons ultraviolets d'une lampe à mercure en quartz de 500 volts sur la glycérine à 10 pour 100 à la température de 80°. — Les liqueurs, après 5 heures d'exposition, sont légèrement colorées en jaune. Elles possèdent l'odeur de l'aldéhyde formique, qu'on peut mettre en évidence par la réaction de Trillat et du hisulfite de rosaniline sulfurique. À côté du méthanal, il existe d'autres corps à fonction aldéhydique. En effet : 1° ces liquides donnent la réaction de Legal; 2° après combinaison avec la pipéridine, on obtient par addition de nitroprussiate une coloration bleue qui nous permet de croire à la présence d'aldéhyde propionique, d'acroléine ou d'aldéhyde éthylique (réaction de Lewin).

Actions combinées des rayons ultraviolets et de l'eau oxygénée. — Si l'on irradie dans les mêmes conditions la glycérine additionnée d'eau oxygénée, on observe les mêmes réactions de décomposition avec une intensité beaucoup plus forte. Déjà, avec la lampe de 110 volts, on obtient nettement le méthanal en présence d'eau oxygénée. Les flacons témoins ne présentent pas ces réactions.

L'étude quantitative de la conductivité électrique, de l'acidité et des spectres d'absorption montre que l'action des rayons ultraviolets est proportionnelle à la quantité de H²O².

Voici les chiffres obtenus dans une expérience :

		Glycérine 10 pour 100					
		témoin.	exposée 6 heures.	+ \frac{1}{600} H^2 O^2, exposée 6 heures.	+ 100 H ² O ² , exposée 6 heures.	+ ½0 H ² O ² , exposée 6 heures.	
Conductivité électr	× 106	45	256	289	637	1732	
Concentration en ie	ons H	10-3,30	$10^{-2,71}$	$10^{-2,53}$	$10^{-2,15}$	10-1,83	
	/ 2250	0,24))	>>	>>	>>	
	2320	0,16))	>>	D.	>>	
	2330	>>	6,16	8,0	11,0))	
Coefficient	2470	>>	4,76	4,7	9,5	22,0	
d'absorption	2570	>>	4,7	4,4	8,0	0,01	
pour λ=	2800	>>	-3,56	3,56	6,0	16,0	
	2980	n	2,6	2,4	3,2	9,5	
	3130	>>	1,2	1,8	2,4	6,0	
	3400	>>	0,6	1,8	1,8	2,4	

Conclusions. — La molécule de glycérine sous l'influence de rayons ultraviolets, émis par une lampe en quartz très puissante, se dégrade très vite jusqu'à la production d'aldéhyde formique, d'acides et d'autres produits à fonction aldéhydique.

L'eau oxygénée renforce d'une façon très nette cette dégradation. Cette activation est proportionnelle à la quantité d'eau oxygénée. PHYSIQUE DU GLOBE. — Sur les derniers grands tremblements de terre de Céphallonie-Zante. Note de M. D. Eginitis, présentée par M. Bigourdan.

Le 24 janvier 1912, vers 6^h du soir (t. m. d'Athènes), un tremblement de terre a ébranlé presque toute la Grèce et dévasté, en partie, les deux îles ioniennes Céphallonie et Zante; quelques villages de ces îles, situés au sud de la première et au nord de la seconde, ont été, en grande partie, ruinés.

L'île de Zante qui, comme on sait, tremble presque constamment, souffre de temps à autre, trop souvent malheureusement, de sismes désastreux; le tremblement de terre de cette année était encore très violent, mais pas autant que l'avant-dernier, qui le matin du 17 avril 1893 a presque complètement ruiné les villages situés au sud de cette île, et tué 23 personnes.

Le sisme du 24 janvier 1912 fut enregistré à l'Observatoire d'Athènes par nos deux sismographes, dont l'un est un pendule conique bifilaire Mainka (masse 136kg) et l'autre un pendule vertical Agamemnone (masse 200kg). Voici l'analyse du sismographe Mainka avec les symboles adoptés actuellement et en temps moyen civil de Greenwich:

			Amp	plitude
Phase.	Heure.	Période.	ANE.	A _{NW} .
<i>i</i> P	16.23.27	s 3	mm 2	mm 1,5
<i>i</i> L	16.23.55	6	20	22
$M_1 \cdot \dots \cdot \dots \cdot \dots$	16.24.27		52	54
M_2	16.24.27		51	58
C_1	16.26. 7		39	29
F	16.43.27			
A_{NE} $T_0 = 8^s$	$, \varepsilon = 5,$	$rac{r}{\mathrm{T}_0^2}$	= 0,02	20
A_{NW} $T_0 = 7^s$	$, \qquad \varepsilon = 5.$	$rac{r}{\Gamma_0^2}$	=0,01	15

A Argostolion on a senti deux secousses consécutives très fortes (9, échelle Rossi-Forel), de direction SE-NW, d'une durée de 4 secondes et accompagnées d'un bruit souterrain ressemblant aux cliquetis de la ferraille. A Zante on a constaté trois secousses ondulatoires très fortes (9), provenant du Nord, d'une durée de 13 secondes, et accompagnées aussi d'un bruit souterrain.

Les secousses du sisme du 24 janvier 1912 ne se sont pas propagées très loin de l'épicentre avec une grande intensité, et la zone de destruction s'est limitée près de ce lieu; car, tandis que les villages du nord de Zante ont subi des dégâts importants, ceux du sud ont simplement senti les secousses sans aucun autre résultat; de même, tandis que les villages du littoral sud-est de Céphallonie furent presque complètement ruinés, ceux du nord de cette même île n'ont point été endommagés. D'ailleurs ce sisme, qui fut désastreux surtout en Céphallonie, n'a pas été bien sensible sur toute la Grèce; il a été assez fort (6) à Patras et à Missolonghi; très faible (2) à Athènes et, en général, sur la Grèce orientale, enfin insensible sur les îles de la mer Égée. De même, le grand sisme de Zante du 17 avril 1893 était relativement très limité en étendue; il a été faible même à Patras et à Céphallonie, sans y produire aucun dégât. Au contraire, d'autres sismes, observés jusqu'ici dans plusieurs points de la Grèce, ont fortement ébranlé une étendue de sa surface beaucoup plus considérable; ainsi, par exemple, celui de Cythère, du 11 août 1903, non seulement a secoué assez sensiblement toute la Grèce, mais il a produit même des dégâts à Sparte, à Corinthe et à Santorin.

Les dégâts les plus importants produits par le sisme du 24 janvier 1912 furent constatés à Céphallonie, dans la commune de Prones, dont les villages Asprogéraka et Scala furent presque complètement ruinés; à Asprogéraka, d'après les effets mécaniques observés, les secousses seraient presque verticales. Les villages Aniata et Voltes de cette même commune, ainsi que ceux de Mavrata, Chionata, Valériani, Kalélion, Pessades et Spartia sont fortement endommagés, mais moins que les premiers. Sept personnes furent tuées à Asprogéraka et plus de 40 personnes sont blessées dans les communes de Prones et Elion.

A Zante le sisme a été moins violent qu'à Céphallonie; dans les village nord-est de cette île on a constaté des dégâts assez importants, mais sans victimes. Quelques dégâts ont été observés aussi à l'île d'Ithaque, et de plus légers aux villes de Patras et de Missolonghi.

A Argostolion deux crevasses se sont produites sur le quai du port, larges de 5^{mm} à 10^{mm} et longues l'une de 110^m et l'autre de 70^m; à Zante on a observé sur la route littorale un petit affaissement du sol sur une longueur d'environ 20^m.

La durée de la première phase préliminaire (28°) nous a donné, au moyen des Tables Wiechert et Zoeppritz, comme distance épicentrale d'Athènes, 250km; la position de l'épicentre, près du littoral sud-est de Céphallonie, déduite de nos courbes isosistes, établies avec les observations directes bien nombreuses envoyées à l'Observatoire d'Athènes de tous les points de la Grêce par nos observateurs, coïncide exactement avec celle qui résulte de la distance calculée ci-dessus et la direction indiquée par nos sismogrammes.

Pour avoir la vitesse de propagation des ondes préliminaires, nous avons comparé les heures (t. m. c. de Greenwich) du début de la première phase (P) enregistrée par les sismographes de quelques lieux de la Terre et contenues, avec les distances épicentrales, dans le Tableau suivant :

Lieux.	Dist. épic.	Début.	
Athènes	250 km	16.23.27	
Rome	810	16.25. 5	
Vienne	1160	16.25.47	
Jugenheim	1585	16.26.40	
Hambourg	1900	16.27.18	

Dans ce Tableau on déduit les vitesses suivantes :

On voit donc par là, une fois de plus, que la vitesse de propagation des ondes préliminaires augmente constamment avec la distance épicentrale.

Outre la violence de son commencement, ce sisme se distingue surtout par la grande et longue série de ses fortes secousses suivantes; depuis trois mois déjà les fortes secousses n'ont pas cessé d'ébranler et de compléter les ruines des villages dévastés. Parmi ces secousses la plus violente est celle du 25 janvier 1912, dont le début fut enregistré à 19h53m3s (t.m.c. Greenwich) par notre sismographe Mainka à l'Observatoire d'Athènes; elle était un peu plus faible que celle de la veille, mais assez forte pour compléter l'effet désastreux de la première; depuis nous avons encore une trentaine de secousses, plus ou moins fortes, enregistrées à Athènes. Les deux dernières observées les 19 et 21 avril, étaient assez fortes (7) à Argostolion et ont produit de nouveaux dégâts dans les villages dévastés.

M. DARGET adresse une nouvelle Communication relative aux Rayons vitaux.

(Renvoi à l'examen de MM. d'Arsonval et Dastre.)

A 5 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 6 heures.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 29 AVRIL 1912.

Inauguration du monument de J. de Romas; Nérac, 22 octobre 1911. (Extr. des Actes de l'Académie de Bordeaux.) 1 fasc. in-8°.

Opere matematiche del marchese Giulio Carlo de Toschi di Fagano, pubblicate sotto gli auspici della Societa italiana per il progresso delle Scienze, dai Soci V. Volterra, G. Loria, D. Gambioli; t. I-III. Milan, Rome, Naples, 1912; 3 vol. in-8°. (Hommage de M. Volterra.)

Description physique de l'îtle de Délos; 1^{re} Partie, par Lucien Cayeux. (Exploration archéologique de Délos, faite par l'École française d'Athènes, publiée sous la direction de Théophile Homolle et Maurice Holleaux; fasc. IV [1].) Paris, Fontemoing et C^{ie}, 1911; in-4°. (Présenté par le prince Roland Bonaparte.)

Esquisse géologique du bassin de la Seybouse et de quelques régions voisines, par Joseph Blayac; avec 6 planches hors texte et 53 figures. Alger, Jourdan, 1912; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Douvillé.)

Laennec avant 1806: Quimper, Nantes, Paris, 1781-1805, d'après des documents inédits, par Alfred Rouxeau. Paris, J.-B. Baillière et fils, 1912; t vol. in-8°. (Présenté par M. Guyon.)

De l'embaumement avant et après Jésus-Christ, par Louis Reutter. Paris, Vigot frères; Paris et Neuchâtel, Attinger frères, s. d.; i vol. in-8°. (Transmis par M. Ph. van Tieghem.)

Institut de France. Académie des Sciences. Concours de 1913. Prix Fanny Emden (3000^{fr}): Prix biennal, destiné à récompenser le meilleur travail traitant de l'hypnotisme, de la suggestion et, en général, des actions physiologiques qui pourraient être exercées à distance sur l'organisme animal. Paris, Gauthier-Villars, 1912;

Observations océanographiques et météorologiques dans l'océan Indien : juin,

juillet, août, 1856-1908. Tableaux et planches. Utrecht, Kemink et fils, 1911; I vol. in-4° et 1 fasc. in-4° oblong. (Offert par l'Institut météorologique royal des Pays-Bas.)

Étude critique sur la méthode de prévision du temps de Guilbert, par P.-H. GALLE. (Institut météorologique royal des Pays-Bas; nº 102.) Utrecht, Kemink et fils, 1912;

I fasc. in-8°.

Proceedings of the Royal Society of Edinburgh; session 1911-1912; t. XXXII, part I. Édimbourg, 1912; I fasc. in-4°.

Bulletin of the Bureau of Standards; t. VIII, no 1, january 1, 1912. Washington,

1912; 1 vol. in-8°.

The Journal of tropical veterinary Science; t. VII, no 1. Calcutta, 1912; 1 vol. in-8°.

OUVRAGES RECUS DANS LA SÉANCE DU 6 MAI 1912.

Mémoires de Lithologie marine, par J. THOULET. (Annales de l'Institut océanographique: t. III, fasc. 7.) Paris, Masson et Cie, 1912; 1 fasc. in-4°.

Communications préliminaires sur le limon Hesbayen, par Max Lohest et Charles Fraipont. (Extr. des Annales de la Société géologique de Belgique; t. XXXIX, Bulletin.) Liège, Vaillant-Carmanne, 1912; 1 fasc. in-8°. (Hommage des auteurs.)

Sous la Peña Montañesa (Haut-Aragon, Espagne), par Lucien Briet. (Spelunca: Bulletin et Mémoires de la Société de Spéléologie; t. VIII, nº 66.) Paris, au siège de la Société, 1911; 1 fasc. in-8°.

De la toxicité des arsénos employés en thérapeutique, par M. A. MOUNEYRAT. (Extr. des Comptes rendus, t. 154, p. 284; séance du 29 janvier 1912.) Paris, Gauthier-Villars; t fasc. in-4°.

Nouveaux dérivés sulfurés permettant d'administrer les arsénos sous forme soluble, par voie intramusculaire ou sous-cutanée. Cause de la toxicité du dioxydiaminoarsénobenzol, par A. Mouneyrat. (Extr. du Journal de Médecine interne, 10 février 1912.) Paris; 1 fasc. in-8°.

Table décennale des matières contenues dans les Volumes du « Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale », 1901 à 1910 inclusivement. Paris, au siège de la Société, 1912; 1 fasc. in-4°.

Codex alimentarius austriacus; Band II. Vienne, 1912; 1 vol. in-4°.

Twenty-seventh annual Report of the Bureau of animal industry, for the year 1910. Washington, Government printing Office, 1912; 1 vol. in-8°.

Report of the eightieth meeting of the British Association for the Advancement of Science: Portshouth, 1911, august 31-september 7. Londres, 1912; 1 vol. in-8°. Bulletin of the Imperial Earthquake investigation Committee; t. VI, n° 1. Tokyo,

mars 1912; 1 vol. in-8°.